

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

WO 01 / 027124

発行日 平成15年5月7日 (2003.5.7)

(43) 国際公開日 平成13年4月19日 (2001.4.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 07 F 17/00

C 07 F 17/00

C 08 F 4/64

C 08 F 4/64

10/00

10/00

// C 07 F 7/00

C 07 F 7/00

A

7/08

7/08

A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 309 頁)

出願番号 特願2001-530342(P2001-530342)
 (21) 国際出願番号 PCT/J P 00/06945
 (22) 国際出願日 平成12年10月5日 (2000.10.5)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-288838
 (32) 優先日 平成11年10月8日 (1999.10.8)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-288839
 (32) 優先日 平成11年10月8日 (1999.10.8)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-288840
 (32) 優先日 平成11年10月8日 (1999.10.8)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 三井化学株式会社
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
 (72) 発明者 川合 浩二
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 山下 正洋
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 土肥 靖
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井化学株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

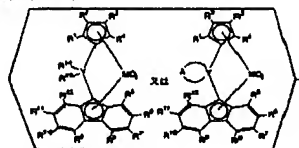
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロセン化合物、メタロセン化合物の製造方法、オレフィン重合触媒、ポリオレフィンの製造方法およびポリオレフィン

(57) 【要約】

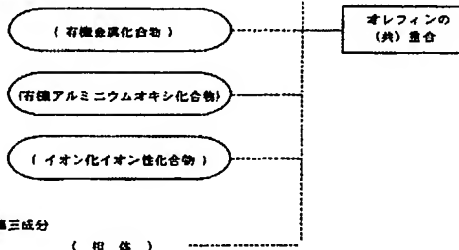
本発明に係るメタロセン化合物およびこれを含むオレフィン重合触媒は、アイソタクティック重合体を高い重合性能で得られる触媒を得ようとするものであって、メタロセン化合物は、置換シクロペンタジエニル基と（置換）フルオレニル基とを有し、これらの基が炭化水素基などで架橋された構造を有する。本発明に係るメタロセン化合物の製造方法は、異性体が生成しないように特定のメタロセン化合物を選択的に製造しようとするものであって、中間生成物を特定の方法で合成する。本発明に係るポリオレフィンの製造方法は、耐インパクト性、透明性などに優れたポリオレフィンを得ようとするものであって、上記メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下に、炭素原子数3ないし8の α -オレフィンを単独重合するか、炭素原子数3ないし8のオレフィンと、他の α -オレフィンとを共重合する。

遷移金属成分



M: 遷移金属4族金属。
 R¹: 炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基。
 R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰: 水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基。
 Y: 炭素原子数2ないし10、A: 炭素原子数3ないし8の炭化水素基。
 Qはハロゲン、炭化水素基等。
 jは1~4の整数。

有機金属成分



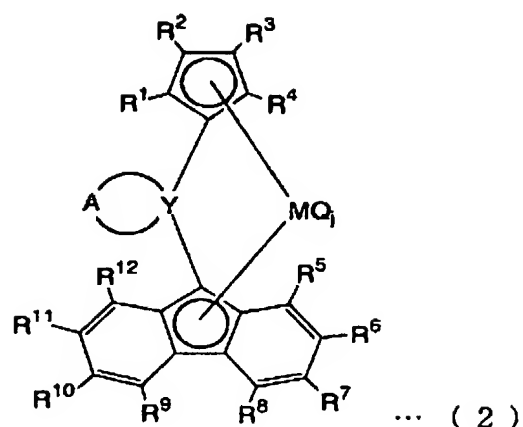
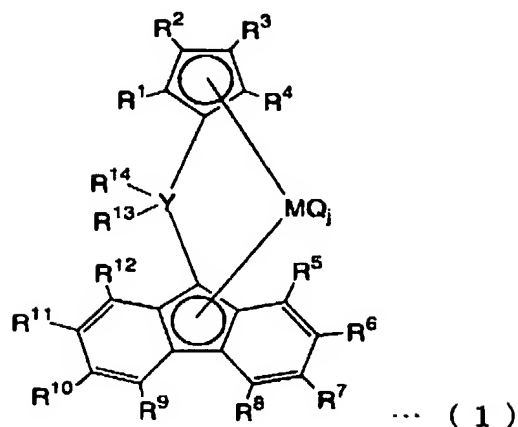
第三成分

(担 体)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

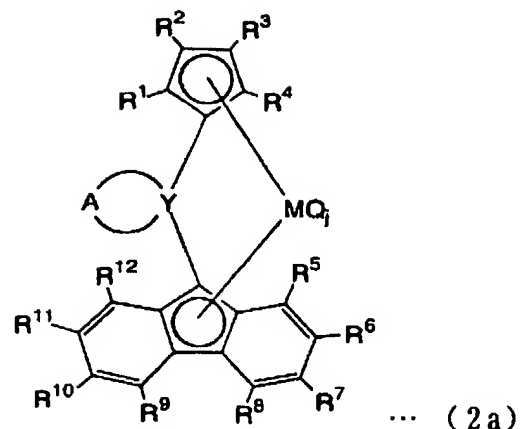
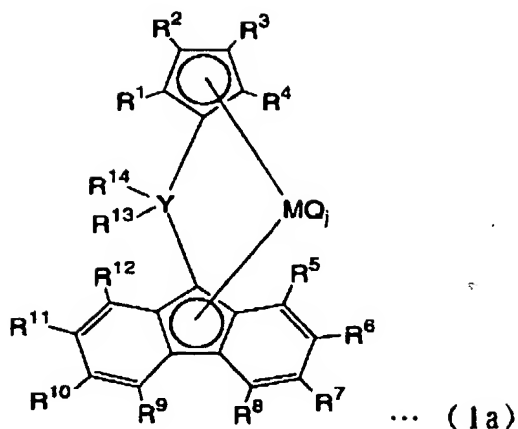
下記一般式(1)または(2)で表されることを特徴とするメタロセン化合物



(式中、 R^3 は炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 ないし R^{12} で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1)の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 および R^{12} から選ばれる基と R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよく、Aは不飽和結合および／または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2～20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、jは1～4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項2】

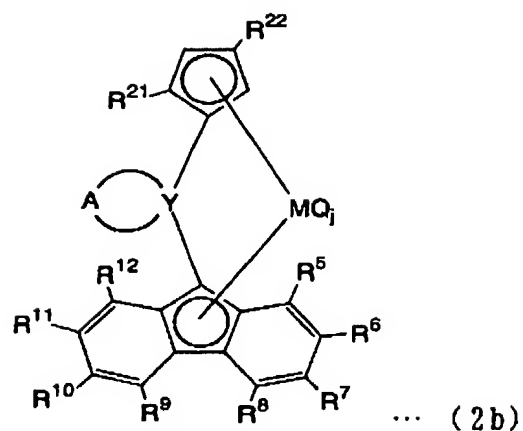
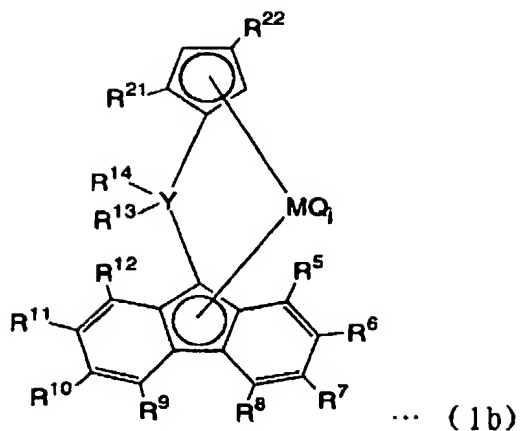
下記一般式(1a)または(2a)で表されることを特徴とするメタロセン化合物；



(式中、 R^3 は炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、一般式(1a)の化合物であって R^3 が *tert*-ブチル基またはトリメリルシリル基であり、 R^{13} および R^{14} が同時にメチル基またはフェニル基である場合は、 R^6 および R^{11} は同時に水素原子でなく、 R^1 ないし R^{12} で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1a)の場合は R^1 、 R^4 、 R^6 および R^{12} から選ばれた基と R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよく、Aは不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2~20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、jは1~4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項3】

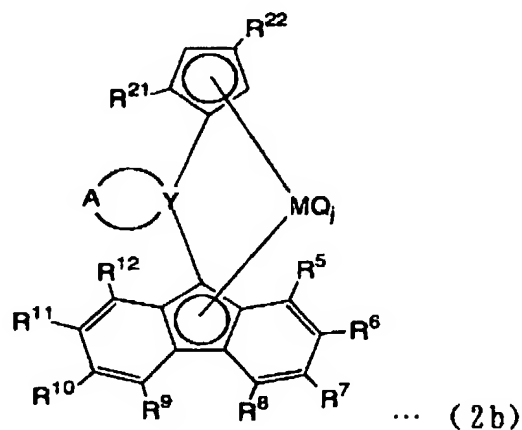
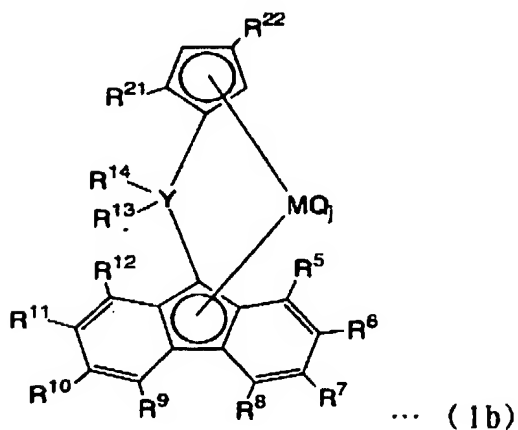
下記一般式(1b)または(2b)で表されることを特徴とするメタロセン化合物；



(式中、 R^{21} および R^{22} は互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^5 ないし R^{12} のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、Aは不飽和結合および／または芳香族環を含んでもよい炭素原子数2～20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでもよく、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、jは1～4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい。)

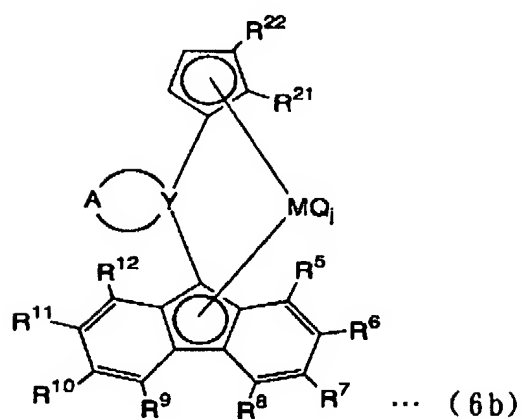
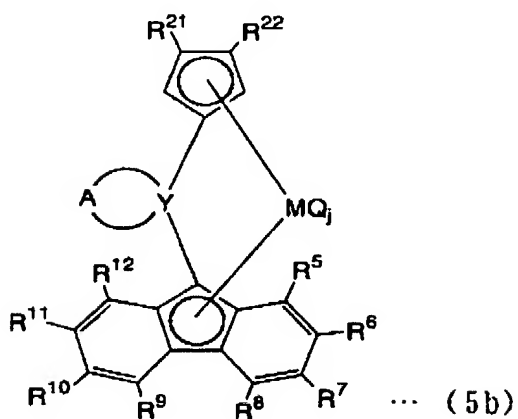
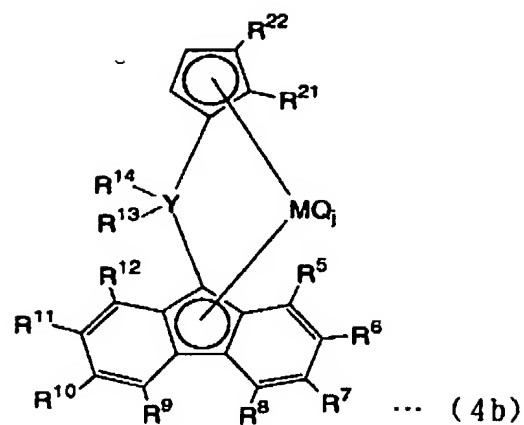
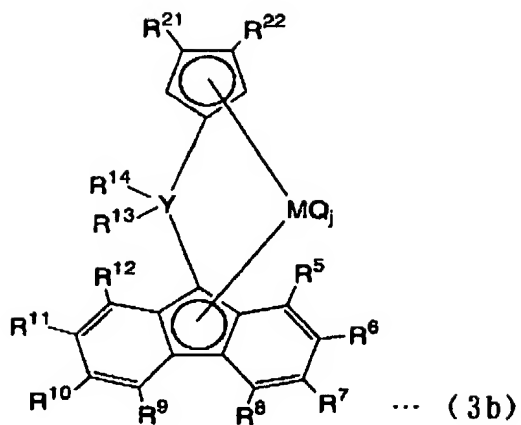
【請求項4】

下記一般式(1b)または(2b)



(式中、 $R^{2'1}$ および $R^{2'2}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ 、 $R^{1'3}$ および $R^{1'4}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^5 ないし $R^{1'2}$ のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、Aは不飽和結合および／または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2～20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、jは1～4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい。)

で表されるメタロセン化合物を、下記一般式(3b)、(4b)、(5b)または(6b)

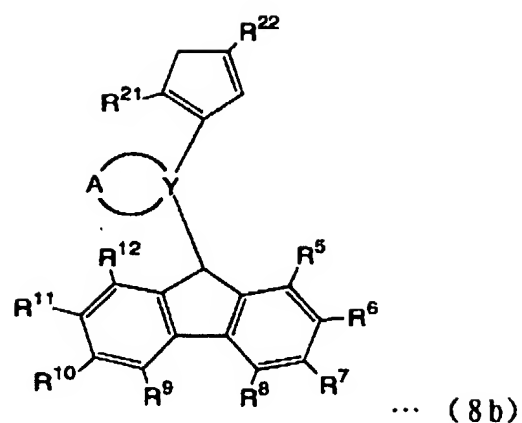
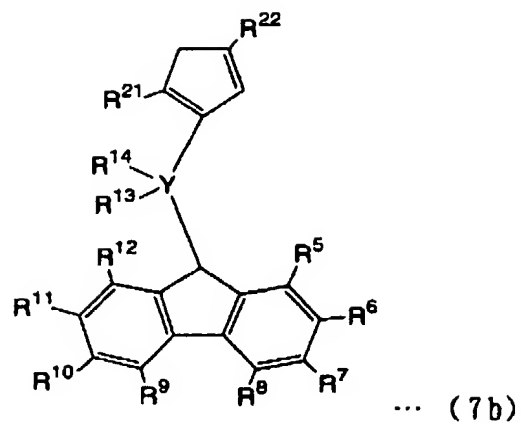


(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、 A 、 M 、 Y 、 Q および j は、それぞれ一般式 (1b) または (2b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、 A 、 M 、 Y 、 Q および j と同義である。)

で表される異性体化合物を混入させないように選択的に製造することの特徴とするメタロセン化合物の製造方法。

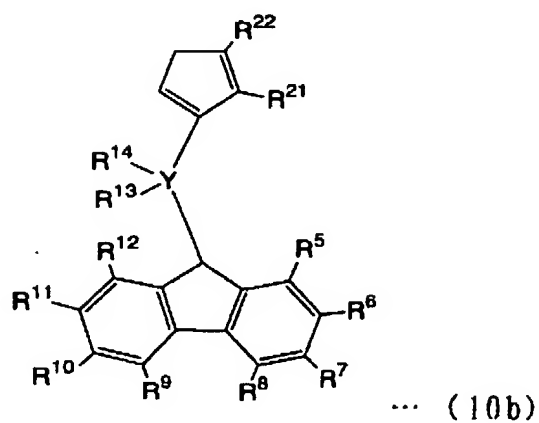
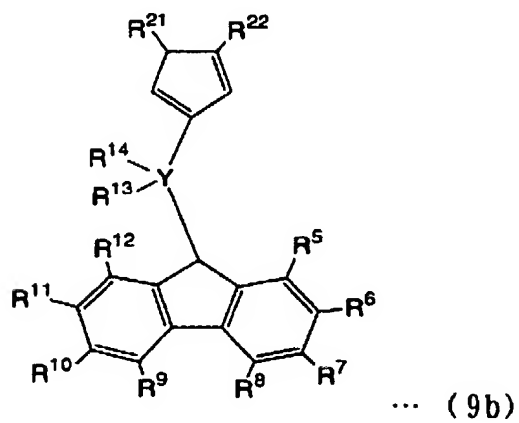
【請求項 5】

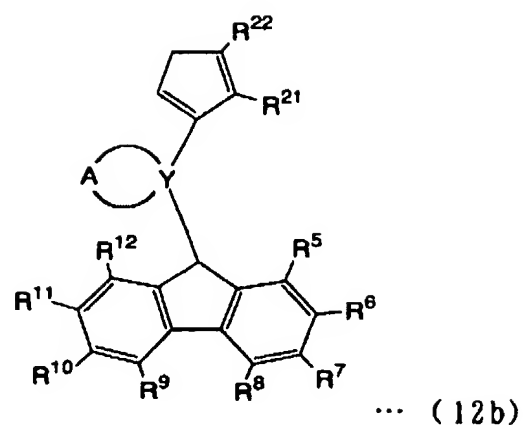
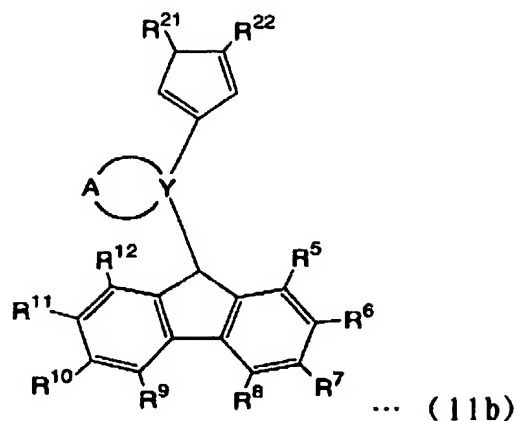
下記一般式 (7b) または (8b)



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、A および Y は、それぞれ上記一般式 (1b) または (2b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、A および Y と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

で表される配位子前駆体を、下記一般式 (9b)、(10b)、(11b) または (12b)



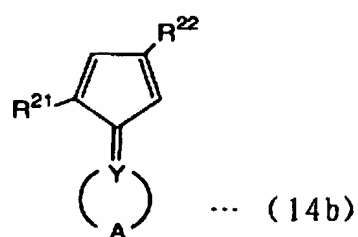
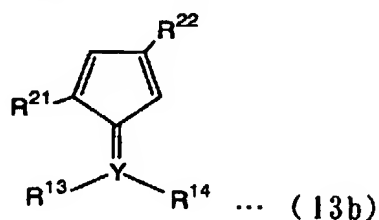


(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、 A および Y は、それぞれ一般式 (1b) または (2b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、 A および Y と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

で表される異性体化合物を混入させないように選択的に製造し、得られた配位子前駆体を原料として用いることにより、上記一般式 (1b) または (2b) で表されるメタロセン化合物を選択的に製造する請求の範囲第 4 項に記載のメタロセン化合物の製造方法。

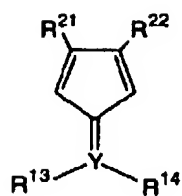
【請求項 6】

下記一般式 (13b) または (14b)

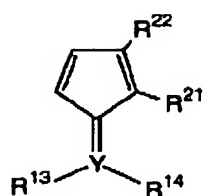


(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 Y および A は、それぞれ一般式 (1b) または (2b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 Y および A と同義である。)

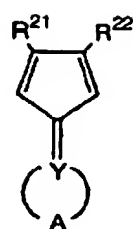
で表される前駆体化合物を、下記一般式 (15b)、(16b)、(17b) または (18b)



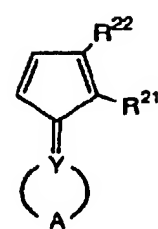
... (15b)



... (16b)



... (17b)



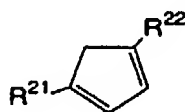
... (18b)

(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} 、YおよびAは、それぞれ一般式(1b)または(2b)の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} 、YおよびAと同義である。)

で表される異性体化合物を混入させないように選択的に製造し、こうして得られた前駆体化合物を原料として用いることにより、上記一般式(7b)または(8b)で表される配位子前駆体を選択的に製造する請求の範囲第5項に記載のメタロセン化合物の製造方法。

【請求項7】

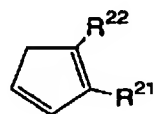
下記一般式(19b)



... (19b)

(式中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ上記一般式(1b)または(2b)の R^{21} および R^{22} と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

で表されるシクロペンタジエンを、下記一般式(20b)



... (20b)

(式中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ上記一般式(1b)または(2b)の R^{21} および R^{22} と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジ

エニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

で表される異性体化合物を混入させないように選択的に製造し、得られたシクロペンタジエンを原料として用いることにより、上記一般式 (1 3) または (1 4) で表される前駆体化合物を選択的に製造する請求の範囲第 6 項に記載のメタロセン化合物の製造方法。

【請求項 8】

請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載のメタロセン化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項 9】

(A) 請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載のメタロセン化合物と、

(B) (B - 1) 有機金属化合物、

(B - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B - 3) メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項 10】

請求の範囲第 9 項に記載のオレフィン重合触媒と (C) 粒子状担体からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項 11】

請求の範囲第 8 項ないし第 10 項のいずれかに記載のオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【請求項 12】

メタロセン化合物 (A) が上記一般式 (1) または (2) で表されるメタロセン化合物であり、少なくとも 2 種類のオレフィンを共重合する請求の範囲第 11 項に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項 13】

メタロセン化合物 (A) が上記一般式 (1 a) または (2 a) で表されるメタ

ロセン化合物であり、単一のオレフィンを重合する請求の範囲第 1 1 項に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項 1 4】

炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位 (U_1) を 5 0 ないし 1 0 0 モル%、炭素原子数 2 ないし 2 0 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる前記繰り返し単位 (U_1) 以外の繰り返し単位 (U_2) を 5 0 ないし 0 モル%の割合で含有するポリオレフィンであって、

(i) 2, 1-挿入と 1, 3-挿入とがいずれも 0. 2 % 以下であり、

(i i) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 1 ~ 3 の範囲にあり、

(i i i) デカン可溶部量が 2 重量% 以下である

ことを特徴とするポリオレフィン。

【請求項 1 5】

プロピレンから導かれる繰り返し単位を 5 0 ないし 9 9. 5 モル%、プロピレンを除く炭素原子数 2 ないし 2 0 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰り返し単位を 5 0 ないし 0. 5 モル%の割合で含有する請求の範囲第 1 4 項に記載のポリオレフィン。

【請求項 1 6】

炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンの単独重合体であって、

(i) ^{13}C -NMR スペクトル測定から求められるペンタッドアイソタクティシティが 8 5 % 以上であり、

(i i) 2, 1-挿入と 1, 3-挿入とがいずれも 0. 2 % 以下であり、

(i i i) メルトフローレート (ASTM D 1 2 3 8 に準拠して、2 3 0 °C、2. 1 6 k g 荷重で測定) が 0. 0 1 ~ 1 0 0 0 g / 1 0 分の範囲にあり、

(i v) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 1 ~ 3 の範囲にあり、

(v) デカン可溶部量が 2 重量% 以下であり、

(v i) 示差走査型熱量計により測定した融点 (T_m) が 140°C 以上であることを特徴とするポリオレフィン。

【請求項 17】

プロピレンの単独重合体である請求の範囲第 16 項に記載のポリオレフィン。

【請求項 18】

炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンから導かれる繰返し単位 (U_1) を 95 ないし 99.5 モル%、炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる前記繰返し単位 (U_1) 以外の繰返し単位 (U_2) を 5 ないし 0.05 モル%の割合で含有するポリオレフィンであって、

(i) ^{13}C -NMR スペクトル測定から求められるペンタッドアイソタクティシティーが 80% 以上であり、

(i i) 2, 1-挿入と 1, 3-挿入とがいずれも 0.2% 以下であり、

(i i i) メルトフローレート (ASTM D 1238 に準拠して、 230°C 、2.16 kg 荷重で測定) が $0.01 \sim 1000 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲にあり、

(i v) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 1 ~ 3 の範囲にあり、

(v) デカン可溶部量が 2 重量% 以下であり、

(v i) 示差走査型熱量計により測定した融点 (T_m) が 145°C 以下であることを特徴とするポリオレフィン。

【請求項 19】

プロピレンから導かれる繰返し単位を 95 ないし 99.5 モル%、プロピレンを除く炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰返し単位を 5 ないし 0.5 モル%の割合で含有する請求の範囲第 18 項に記載のポリオレフィン。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、特定の構造を有するメタロセン化合物、メタロセン化合物の製造方法、前記メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒、該オレフィン重合触媒を用いるポリオレフィンの製造方法およびポリオレフィンに関する。

背景技術

オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に α -オレフィンを立体規則性重合する方法は、W. Kaminskyらによってアイソタクティック重合が報告されて以来 (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)) 多くの改良がなされている。これらの改良例として、メタロセン化合物のリガンド部分のシクロペンタジエニル基の水素の幾つかをアルキル基で置換したC2対称構造を有するメタロセン化合物が報告されており (山崎ら、Chemistry Letters, 1853 (1989)、特開平4-268307号公報等参照)。また、同様な試みとしてC2対称構造を有するビスインデニル誘導体をリガンドとするメタロセン化合物により、オレフィン重合体のアイソタクティック立体規則性を改良しようとする試みが数多く報告されている (例えば、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 31, 1347 (1992)、Organometallics, 13, 954 (1994) 等)。

しかしながら、C2対称構造のメタロセン化合物は通常ラセミ体とメソ体の混合物として得られ、ラセミ体のみがアイソタクティック重合体を与えメソ体からはアタクティックな重合体しか得られないため、アイソタクティック重合体を選択的に得るためにはラセミ体とメソ体を分離する必要がある。

一方、J. A. Ewenは、シクロペンタジエニル基とフルオレニル基をジメチルメチレンで架橋したCs対称構造を有するメタロセン化合物が、 α -オレフィンをシンジオタクティックな立体規則性で重合することを見出した (J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988))。このメタロセンの改良として、フルオレニル基の2位と7位にtert-ブチル基を導入することに

より、シンジオタクティック立体規則性をさらに制御する試みがなされている（特開平 4 - 6 9 3 9 4 号公報）。

さらに、上述の C 2 対称、C s 対称とは異なる、C 1 対称構造を有するメタロセン化合物により、アイソタクティックな重合体を合成する試みも報告されている（例えば特開平 3 - 1 9 3 7 9 6、特開平 6 - 1 2 2 7 1 8、E P 0 8 8 1 2 3 6 等参照）。

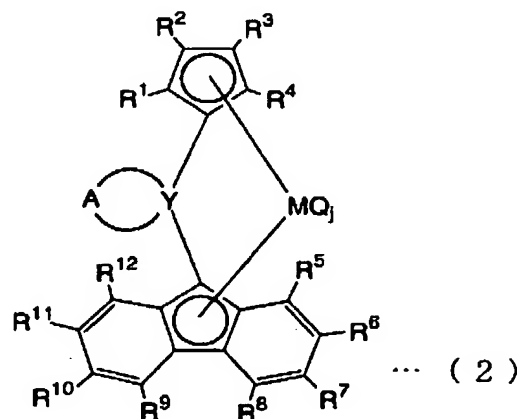
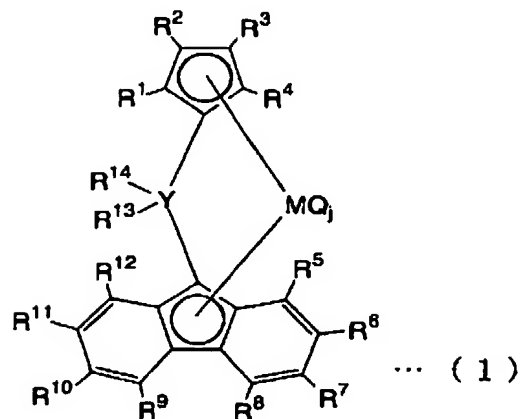
しかしながら、これらのメタロセン化合物の重合性能は未だ充分ではなく、さらに重合性能の優れたメタロセン化合物およびこのようなメタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の出現が望まれていた。

また C s および C 1 対称構造を有するメタロセン化合物は、C 2 対称構造を有するメタロセン化合物と違い、メソ体・ラセミ体という構造異性体が生じないという利点を有する。

しかしながら、上述のメタロセン化合物のうち特に C 1 対称構造のメタロセン化合物は、製造法によっては置換基が本来の目的の位置とは異なる、不必要な異性体が生成するという問題があった。このような異性体は、例えばオレフィン重合触媒として用いる場合、アタクティックな重合体を副生するなど、好ましくない結果を与えることが多く、そのためこのような不必要な異性体が混入しないような、選択的なメタロセン化合物の製造方法の開発が望まれていた。

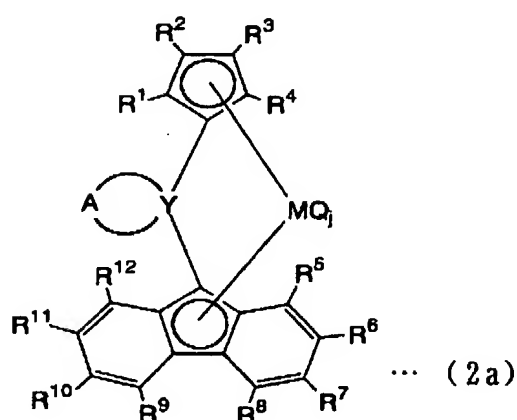
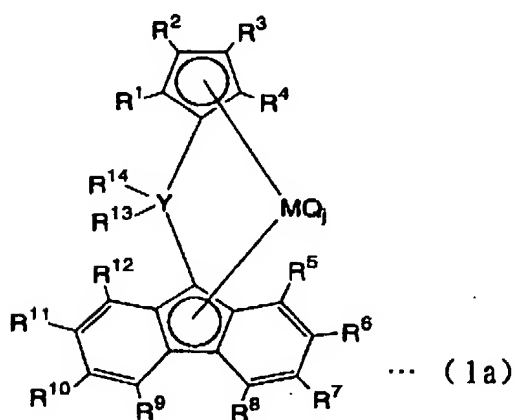
発明の開示

本発明に係るメタロセン化合物は、下記一般式（１）または（２）で表されることを特徴としている；



(式中、 R^3 は炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 ないし R^{12} で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1)の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 および R^{12} から選ばれる基と R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよく、Aは不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2～20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、Mは周期表第4族から選ばれた金属を示し、jは1～4の整数であり、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい。)

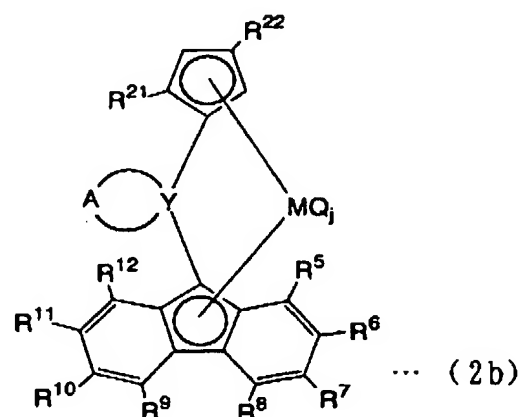
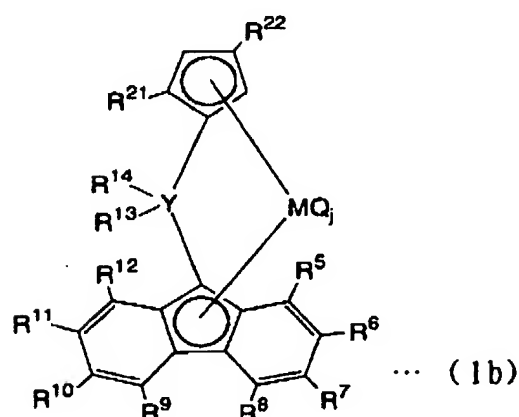
本発明の他の態様に係るメタロセン化合物は、下記一般式(1a)または(2a)で表されることを特徴としている；



(式中、 R^3 は炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、一般式(1a)の化合物であって R^3 が *tert*-ブチル基またはトリメチルシリル基であり、 R^{13} および R^{14} が同時にメチル基またはフェニル基である場合は、 R^6 および R^{11} は同時に水素原子でなく、 R^1 ないし R^{12} で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成

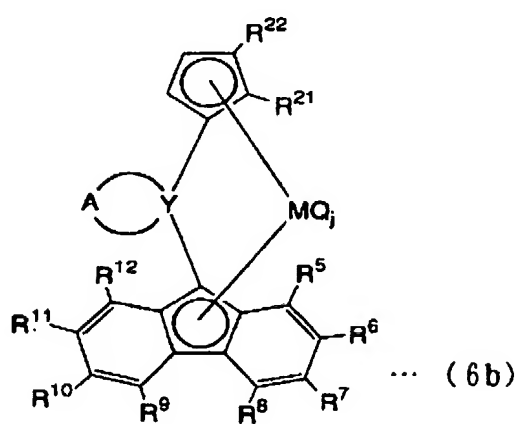
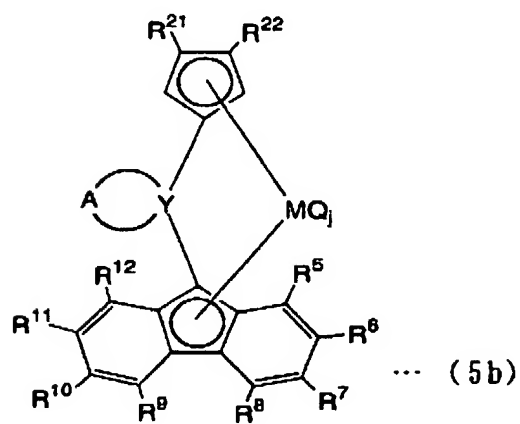
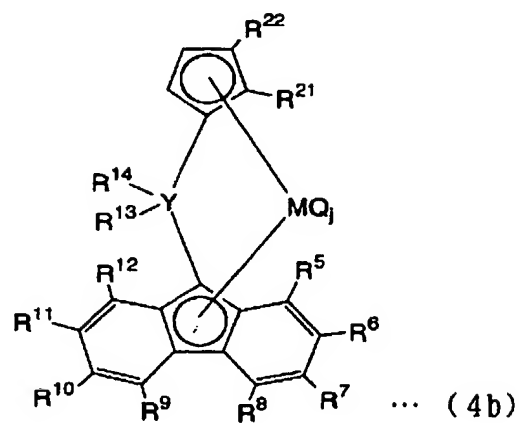
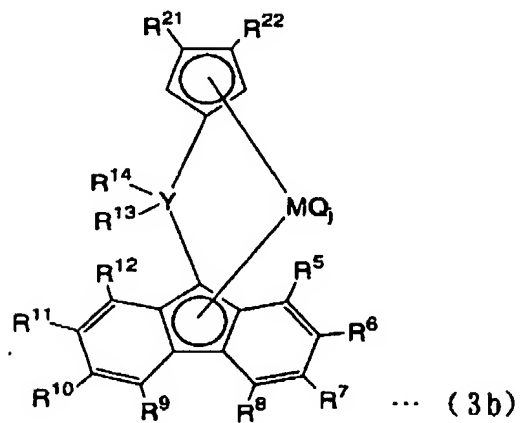
してもよく、一般式 (1 a) の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 および $R^{1'2}$ から選ばれ
る基と $R^{1'3}$ または $R^{1'4}$ が互いに結合して環を形成してもよく、A は不飽和結
合および／または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数 2 ～ 20 の 2 価の炭化
水素基を示し、A は Y と共に形成する環を含めて 2 つ以上の環構造を含んでい
てもよく、Y は炭素原子またはケイ素原子であり、M は周期表第 4 族から選ばれた
金属であり、j は 1 ～ 4 の整数であり、Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオ
ン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、j が 2 以上のと
きは Q は互いに同一でも異なってもよい。) 。

また本発明の他の態様に係るメタロセン化合物は、下記一般式 (1 b) または
(2 b) で表されることを特徴としている；



(式中、 $R^{2'1}$ および $R^{2'2}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基
およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'0}$
、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ 、 $R^{1'3}$ および $R^{1'4}$ は互いに同一でも異なってもよく
、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^5 ないし $R^{1'2}$
のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、A は不飽和結合お
よび／または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数 2 ～ 20 の 2 価の炭化水
素基を示し、A は Y と共に形成する環を含めて 2 つ以上の環構造を含んでい
てもよく、M は周期表第 4 族から選ばれた金属を示し、Y は炭素原子またはケイ素原子
であり、j は 1 ～ 4 の整数であり、Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配
位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、j が 2 以上のときは
Q は互いに同一でも異なってもよい。) 。

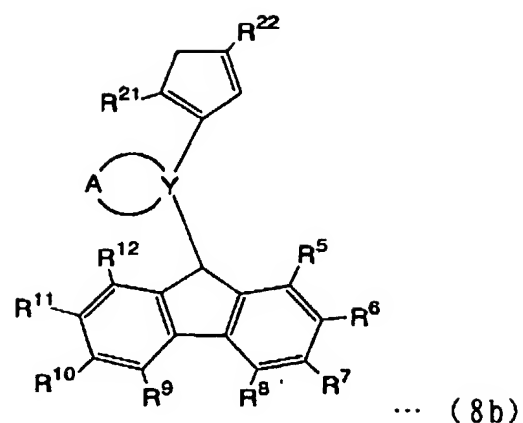
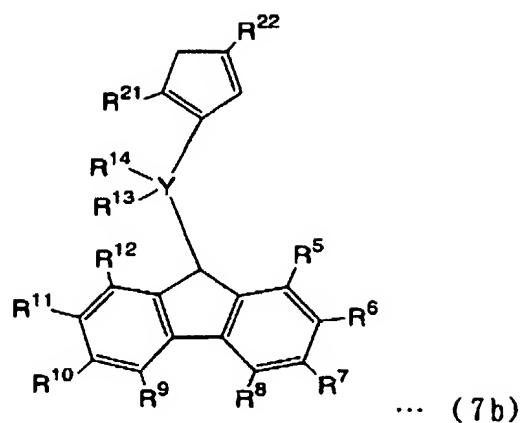
本発明に係るメタロセン化合物の製造方法は、上記一般式（１ｂ）または（２ｂ）で表されるメタロセン化合物を、下記一般式（３ｂ）、（４ｂ）、（５ｂ）または（６ｂ）



（式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、 A 、 M 、 Y 、 Q および j は、それぞれ一般式（１ｂ）または（２ｂ）の R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、 A 、 M 、 Y 、 Q および j と同義である。）

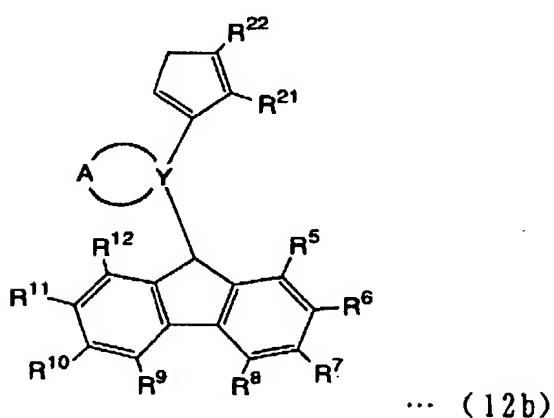
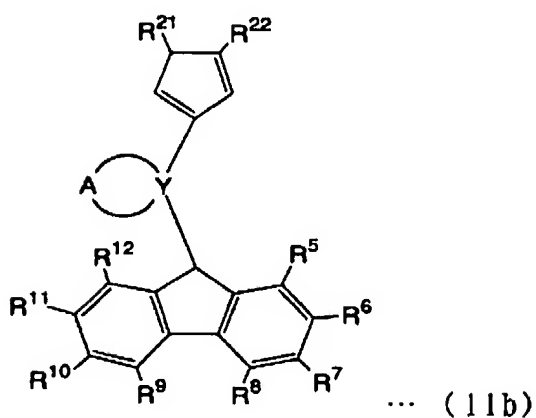
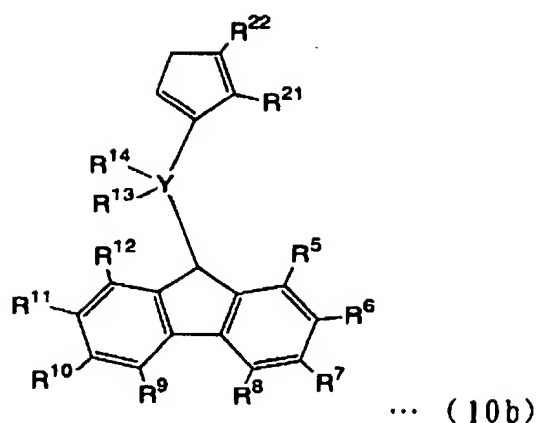
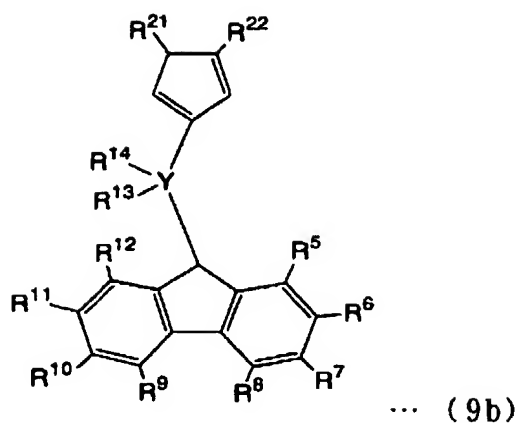
で表される異性体化合物を混入させないように選択的に製造することを特徴としている。

本発明では下記一般式（７ｂ）または（８ｂ）



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、A および Y は、それぞれ上記一般式 (1b) または (2b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、A および Y と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

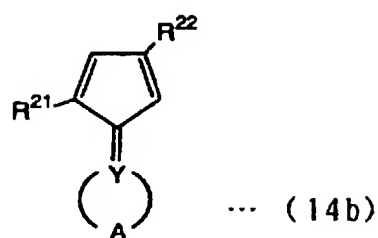
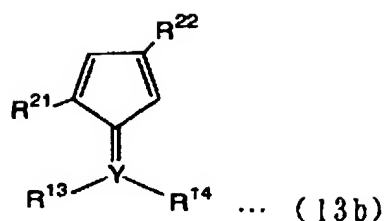
で表される配位子前駆体を、下記一般式 (9b)、(10b)、(11b) または (12b)



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、A および Y は、それぞれ一般式 (1b) または (2b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} 、A および Y と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

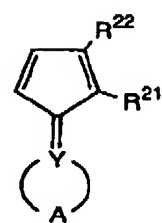
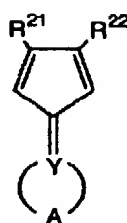
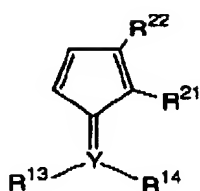
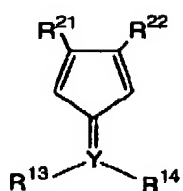
で表される異性体化合物を混入させないように選択的に製造し、得られた配位子前駆体を原料として用いることにより、上記一般式 (1b) または (2b) で表されるメタロセン化合物を選択的に製造することが好ましい。

また本発明では、下記一般式 (13b) または (14b)



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} 、YおよびAは、それぞれ一般式(1b)または(2b)の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} 、YおよびAと同義である。)

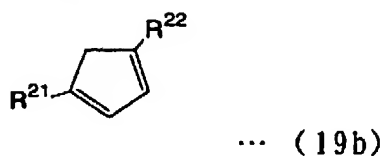
で表される前駆体化合物を、下記一般式(15b)、(16b)、(17b)または(18b)



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} 、YおよびAは、それぞれ一般式(1b)または(2b)の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} 、YおよびAと同義である。)

で表される異性体化合物を混入させないように選択的に製造し、こうして得られた前駆体化合物を原料として用いることにより、上記一般式(7b)または(8b)で表される配位子前駆体を選択的に製造することが好ましい。

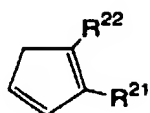
さらに本発明では、下記一般式(19b)



(式中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ上記一般式(1b)または(2b)の R^{21} および R^{22} と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、また

はそれらの混合物であってもよい。)

で表されるシクロペンタジエンを、下記一般式 (2 0 b)



... (20b)

(式中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ上記一般式 (1 b) または (2 b) の R^{21} および R^{22} と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

で表される異性体化合物を混入させないように選択的に製造し、得られたシクロペンタジエンを原料として用いることにより、上記一般式 (1 3 b) または (1 4 b) で表される前駆体化合物を選択的に製造することが好ましい。

本発明に係るオレフィン重合触媒は、上記のいずれかに記載のメタロセン化合物を含むことを特徴としている。

本発明に係るオレフィン重合触媒には、

(A) 上記のいずれかに記載のメタロセン化合物と、

(B) (B - 1) 有機金属化合物、

(B - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B - 3) メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

からなるものがある。

また本発明に係るオレフィン重合触媒には、上記オレフィン重合触媒と (C) 粒子状担体からなるものがある。

本発明に係るポリオレフィンの製造方法は、上記のいずれかに記載のオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

本発明では、メタロセン化合物 (A) が上記一般式 (1) または (2) で表されるメタロセン化合物であり、少なくとも 2 種類のオレフィンを共重合すること

が好ましく、メタロセン化合物 (A) が上記一般式 (1 a) または (1 b) で表されるメタロセン化合物であり、単一のオレフィンを重合することも好ましい。

本発明に係るポリオレフィンは、炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンから導かれる繰返し単位 (U_1) を 50 ないし 100 モル%、炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる前記繰返し単位 (U_1) 以外の繰返し単位 (U_2) を 50 ないし 0 モル%の割合で含有するポリオレフィンであって、

(i) 2, 1-挿入と 1, 3-挿入とがいずれも 0.2% 以下であり、

(ii) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 1~3 の範囲にあり、

(iii) デカン可溶部量が 2 重量% 以下である

ことを特徴としている。

このようなポリオレフィンとしては、プロピレンから導かれる繰返し単位を 50 ないし 99.5 モル%、プロピレンを除く炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰返し単位を 50 ないし 0.5 モル%の割合で含有するものが好ましい。

また本発明の他の態様に係るポリオレフィン、炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンの単独重合体であって、

(i) ^{13}C -NMR スペクトル測定から求められるペンタッドアイソタクティシティーが 85% 以上であり、

(ii) 2, 1-挿入と 1, 3-挿入とがいずれも 0.2% 以下であり、

(iii) MFR が 0.01~1000 g/10 分の範囲にあり、

(iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 1~3 の範囲にあり、

(v) デカン可溶部量が 2 重量% 以下であり、

(vi) 示差走査型熱量計により測定した融点 (T_m) が 140℃ 以上であることを特徴としている。

このようなポリオレフィンとしては、プロピレンの単独重合体であることが好ましい。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィンは、炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンから導かれる繰返し単位 (U_1) を 95 ないし 99.5 モル%、炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる前記繰返し単位 (U_1) 以外の繰返し単位 (U_2) を 5 ないし 0.05 モル%の割合で含有するポリオレフィンであって、

(i) ^{13}C -NMR スペクトル測定から求められるペンタッドアイソタクティシティーが 80 % 以上であり、

(i i) 2, 1-挿入と 1, 3-挿入とがいずれも 0.2 % 以下であり、

(i i i) MFR が 0.01 ~ 1000 g / 10 分の範囲にあり、

(i v) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 1 ~ 3 の範囲にあり、

(v) デカン可溶部量が 2 重量% 以下であり、

(v i) 示差走査型熱量計により測定した融点 (T_m) が 145 °C 以下であることを特徴としている。

このようなポリオレフィンとしては、プロピレンから導かれる繰返し単位を 95 ないし 99.5 モル%、プロピレンを除く炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰返し単位を 5 ないし 0.5 モル%の割合で含有するものが好ましい。

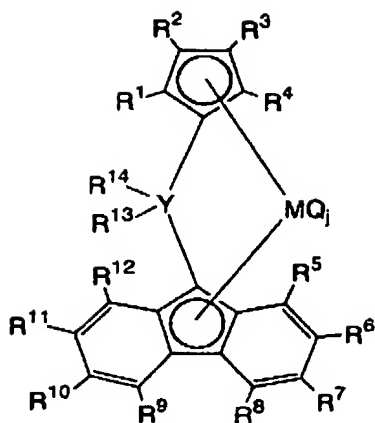
発明を実施するための最良の形態

以下本発明に係るメタロセン化合物、メタロセン化合物の製造方法、オレフィン重合触媒、ポリオレフィンの製造方法およびポリオレフィンについて具体的に説明する。

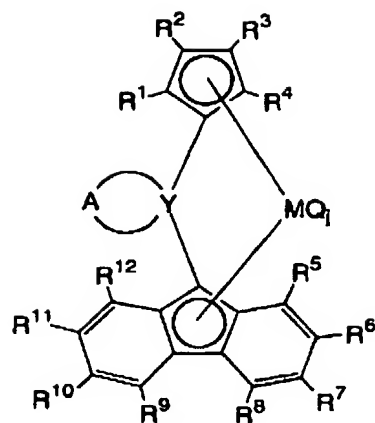
[メタロセン化合物]

本発明に係るメタロセン化合物は、下記一般式 (1) または (2) で表される

。



... (1)



... (2)

上記一般式 (1) または (2) において、 R^3 は炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれる。

炭化水素基として好ましくは、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアリールアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、炭素原子数 7 ~ 20 のアルキルアリール基などが挙げられる。また R^3 はイオウ、酸素などの異原子を含む環状の炭化水素基、例えばチエニル、フリルなどであってもよい。

具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1, 1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ナフチル、トリルなどが挙げられる。

ケイ素含有炭化水素基として好ましくは、ケイ素原子数 1 ~ 4、かつ炭素原子数 3 ~ 20 のアルキルシリル基またはアリールシリル基が挙げられる。

具体的には、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

なお、 R^3 は立体的に嵩高い置換基であることが好ましく、炭素原子数 4 以上の置換基であることがより好ましい。

上記一般式 (1) または (2) において、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれる。好ましい炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。

シクロペンタジエニル環に置換する R^1 ないし R^4 の隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチルテトラヒドロインデニル、2, 4, 4-トリメチルテトラヒドロインデニルなどが挙げられる。

また、フルオレン環に置換する R^5 ないし R^{12} の隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、オクタヒドロジベンゾフルオレニル、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルなどが挙げられる。

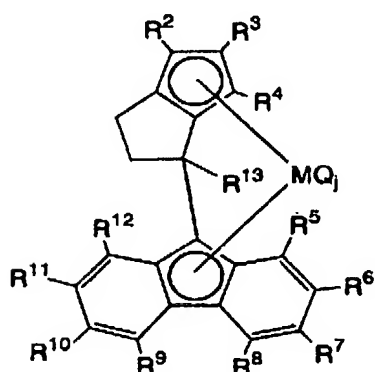
さらに、フルオレン環に置換する R^5 ないし R^{12} の置換基は、合成上の容易さから左右対称、すなわち R^5 と R^{12} 、 R^6 と R^{11} 、 R^7 と R^{10} 、 R^8 と R^9 が同一の基であることが好ましく、無置換フルオレン、3, 6-二置換フルオレン、2, 7-二置換フルオレンまたは 2, 3, 6, 7-四置換フルオレンであることがより好ましい。ここでフルオレン環の 3 位、6 位、2 位、7 位はそれぞれ R^7 、 R^{10} 、 R^6 、 R^{11} に対応する。

上記一般式 (1) または (2) において、Y は炭素原子またはケイ素原子である。

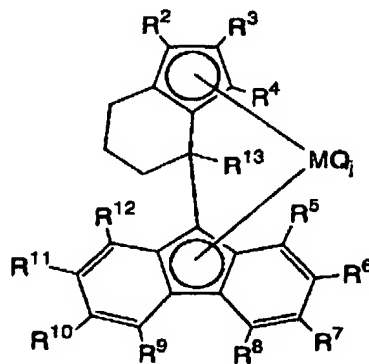
上記一般式 (1) で表されるメタロセン化合物は、 R^{13} と R^{14} は Y と結合し、架橋部として置換メチレン基または置換シリレン基を構成する。好ましい具体例としては、例えば、メチレン、ジメチルメチレン、ジエチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチル *tert*-ブチルメチレン、ジ *tert*-ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェ

ニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルtert-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレンなどが挙げられる。

また、上記一般式(1)で表されるメタロセン化合物は、 R^1 、 R^4 、 R^5 または $R^{1'}$ から選ばれる置換基と、架橋部の $R^{1'}$ または $R^{1'}$ が互いに結合して環を形成してもよい。そのような構造の一例として、 R^1 と $R^{1'}$ が互いに結合して環を形成した場合を下記に例示する。下記一般式(1c)で表されるメタロセン化合物では、架橋部とシクロペンタジエニル基が一体となり、テトラヒドロペンタレン骨格を形成し、下記一般式(1d)で表されるメタロセン化合物では、架橋部とシクロペンタジエニル基が一体となり、テトラヒドロインデニル骨格を形成している。また同様に、架橋部とフルオレニル基が互いに結合して環を形成してもよい。



... (1c)



... (1d)

上記一般式(2)で表されるメタロセン化合物において、Aは不飽和結合および/または芳香族環を含んでもよい炭素原子数2~20の2価の炭化水素基であり、YはこのAと結合し、シクロアルキリデン基、シクロメチレンシリレン基などを構成する。

また、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでもよい。好ましい具体例としては、例えばシクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビスクロ[3.

3. 1] ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどが挙げられる。

上記一般式 (1) または (2) において、M は、周期表第 4 族から選ばれる金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

上記一般式 (1) または (2) において、j は 1 ~ 4 の整数である。

上記一般式 (1) または (2) において、Q はハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、アニオン配位子、または孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれる。j が 2 以上のときは Q は、互いに同一でも異なってもよい。

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。

アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基；アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基；メシレート、トシレートなどのスルホネート基などが挙げられる。

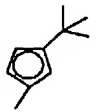
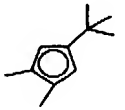
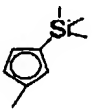
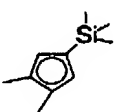
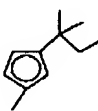
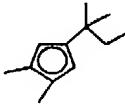
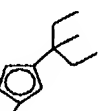
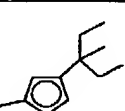
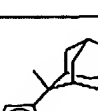
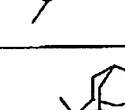
孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。

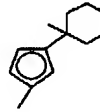
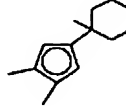
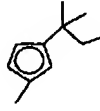
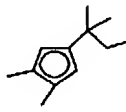
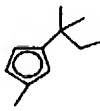
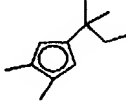
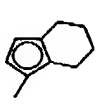
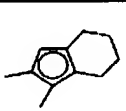
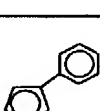
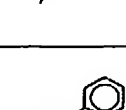
Q は、少なくとも一つはハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

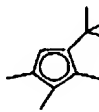
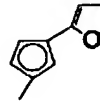
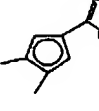
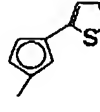
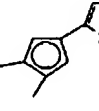
以下に上記一般式 (1) または (2) で表される本発明に係るメタロセン化合物の具体例を示す。

まずメタロセン化合物の M Q_j (金属部分) を除いたリガンド構造を、表記上、Cp (シクロペンタジエニル環部分)、Bridge (架橋部分)、Flu (フルオレニル環部分) の 3 つに分け、それぞれの部分構造の具体例、およびそれらの組み合わせによるリガンド構造の具体例を以下に示す。



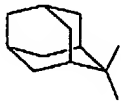


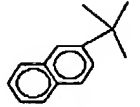
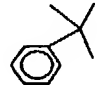

C p の具体例

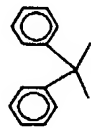

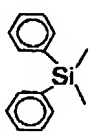
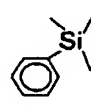



	a1
	a2
	a3
	a4
	a5
	a6
	a7
	a8
	a9
	a10

	a11
	a12
	a13
	a14
	a15
	a16
	a17
	a18
	a19
	a20

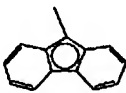
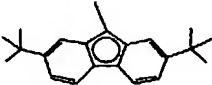
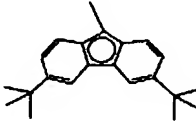
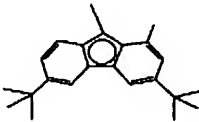
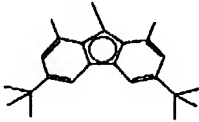
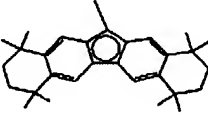
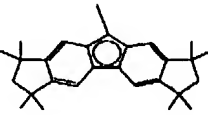
	a21
	a22
	a23
	a24
	a25

Bridge の具体例

	b1
	b2
	b3
	b4
	b5
	b6
	b7
	b8

	b9
	b10
	b11
	b12
	b13
	b14
	b15

Flu の具体例

	c1
	c2
	c3
	c4
	c5
	c6
	c7

リガンド構造の具体例を以下の表に示す。

No.	Cp	Bridge	Flu
1	a 1	b 1	c 1
2	a 2	b 1	c 1
3	a 3	b 1	c 1
4	a 4	b 1	c 1
5	a 5	b 1	c 1
6	a 6	b 1	c 1
7	a 7	b 1	c 1
8	a 8	b 1	c 1
9	a 9	b 1	c 1
10	a 10	b 1	c 1
11	a 11	b 1	c 1
12	a 12	b 1	c 1
13	a 13	b 1	c 1
14	a 14	b 1	c 1
15	a 15	b 1	c 1
16	a 16	b 1	c 1
17	a 17	b 1	c 1
18	a 18	b 1	c 1
19	a 19	b 1	c 1
20	a 20	b 1	c 1
21	a 21	b 1	c 1
22	a 22	b 1	c 1
23	a 23	b 1	c 1
24	a 24	b 1	c 1
25	a 25	b 1	c 1
26	a 1	b 2	c 1
27	a 2	b 2	c 1
28	a 3	b 2	c 1
29	a 4	b 2	c 1
30	a 5	b 2	c 1
31	a 6	b 2	c 1
32	a 7	b 2	c 1
33	a 8	b 2	c 1
34	a 9	b 2	c 1
35	a 10	b 2	c 1
36	a 11	b 2	c 1
37	a 12	b 2	c 1
38	a 13	b 2	c 1
39	a 14	b 2	c 1
40	a 15	b 2	c 1
41	a 16	b 2	c 1
42	a 17	b 2	c 1
43	a 18	b 2	c 1
44	a 19	b 2	c 1
45	a 20	b 2	c 1
46	a 21	b 2	c 1
47	a 22	b 2	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
48	a 23	b 2	c 1
49	a 24	b 2	c 1
50	a 25	b 2	c 1
51	a 1	b 3	c 1
52	a 2	b 3	c 1
53	a 3	b 3	c 1
54	a 4	b 3	c 1
55	a 5	b 3	c 1
56	a 6	b 3	c 1
57	a 7	b 3	c 1
58	a 8	b 3	c 1
59	a 9	b 3	c 1
60	a 10	b 3	c 1
61	a 11	b 3	c 1
62	a 12	b 3	c 1
63	a 13	b 3	c 1
64	a 14	b 3	c 1
65	a 15	b 3	c 1
66	a 16	b 3	c 1
67	a 17	b 3	c 1
68	a 18	b 3	c 1
69	a 19	b 3	c 1
70	a 20	b 3	c 1
71	a 21	b 3	c 1
72	a 22	b 3	c 1
73	a 23	b 3	c 1
74	a 24	b 3	c 1
75	a 25	b 3	c 1
76	a 1	b 4	c 1
77	a 2	b 4	c 1
78	a 3	b 4	c 1
79	a 4	b 4	c 1
80	a 5	b 4	c 1
81	a 6	b 4	c 1
82	a 7	b 4	c 1
83	a 8	b 4	c 1
84	a 9	b 4	c 1
85	a 10	b 4	c 1
86	a 11	b 4	c 1
87	a 12	b 4	c 1
88	a 13	b 4	c 1
89	a 14	b 4	c 1
90	a 15	b 4	c 1
91	a 16	b 4	c 1
92	a 17	b 4	c 1
93	a 18	b 4	c 1
94	a 19	b 4	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
95	a 20	b 4	c 1
96	a 21	b 4	c 1
97	a 22	b 4	c 1
98	a 23	b 4	c 1
99	a 24	b 4	c 1
100	a 25	b 4	c 1
101	a 1	b 5	c 1
102	a 2	b 5	c 1
103	a 3	b 5	c 1
104	a 4	b 5	c 1
105	a 5	b 5	c 1
106	a 6	b 5	c 1
107	a 7	b 5	c 1
108	a 8	b 5	c 1
109	a 9	b 5	c 1
110	a 10	b 5	c 1
111	a 11	b 5	c 1
112	a 12	b 5	c 1
113	a 13	b 5	c 1
114	a 14	b 5	c 1
115	a 15	b 5	c 1
116	a 16	b 5	c 1
117	a 17	b 5	c 1
118	a 18	b 5	c 1
119	a 19	b 5	c 1
120	a 20	b 5	c 1
121	a 21	b 5	c 1
122	a 22	b 5	c 1
123	a 23	b 5	c 1
124	a 24	b 5	c 1
125	a 25	b 5	c 1
126	a 1	b 6	c 1
127	a 2	b 6	c 1
128	a 3	b 6	c 1
129	a 4	b 6	c 1
130	a 5	b 6	c 1
131	a 6	b 6	c 1
132	a 7	b 6	c 1
133	a 8	b 6	c 1
134	a 9	b 6	c 1
135	a 10	b 6	c 1
136	a 11	b 6	c 1
137	a 12	b 6	c 1
138	a 13	b 6	c 1
139	a 14	b 6	c 1
140	a 15	b 6	c 1
141	a 16	b 6	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
142	a 17	b 6	c 1
143	a 18	b 6	c 1
144	a 19	b 6	c 1
145	a 20	b 6	c 1
146	a 21	b 6	c 1
147	a 22	b 6	c 1
148	a 23	b 6	c 1
149	a 24	b 6	c 1
150	a 25	b 6	c 1
151	a 1	b 7	c 1
152	a 2	b 7	c 1
153	a 3	b 7	c 1
154	a 4	b 7	c 1
155	a 5	b 7	c 1
156	a 6	b 7	c 1
157	a 7	b 7	c 1
158	a 8	b 7	c 1
159	a 9	b 7	c 1
160	a 10	b 7	c 1
161	a 11	b 7	c 1
162	a 12	b 7	c 1
163	a 13	b 7	c 1
164	a 14	b 7	c 1
165	a 15	b 7	c 1
166	a 16	b 7	c 1
167	a 17	b 7	c 1
168	a 18	b 7	c 1
169	a 19	b 7	c 1
170	a 20	b 7	c 1
171	a 21	b 7	c 1
172	a 22	b 7	c 1
173	a 23	b 7	c 1
174	a 24	b 7	c 1
175	a 25	b 7	c 1
176	a 1	b 8	c 1
177	a 2	b 8	c 1
178	a 3	b 8	c 1
179	a 4	b 8	c 1
180	a 5	b 8	c 1
181	a 6	b 8	c 1
182	a 7	b 8	c 1
183	a 8	b 8	c 1
184	a 9	b 8	c 1
185	a 10	b 8	c 1
186	a 11	b 8	c 1
187	a 12	b 8	c 1
188	a 13	b 8	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
189	a 14	b 8	c 1
190	a 15	b 8	c 1
191	a 16	b 8	c 1
192	a 17	b 8	c 1
193	a 18	b 8	c 1
194	a 19	b 8	c 1
195	a 20	b 8	c 1
196	a 21	b 8	c 1
197	a 22	b 8	c 1
198	a 23	b 8	c 1
199	a 24	b 8	c 1
200	a 25	b 8	c 1
201	a 1	b 9	c 1
202	a 2	b 9	c 1
203	a 3	b 9	c 1
204	a 4	b 9	c 1
205	a 5	b 9	c 1
206	a 6	b 9	c 1
207	a 7	b 9	c 1
208	a 8	b 9	c 1
209	a 9	b 9	c 1
210	a 10	b 9	c 1
211	a 11	b 9	c 1
212	a 12	b 9	c 1
213	a 13	b 9	c 1
214	a 14	b 9	c 1
215	a 15	b 9	c 1
216	a 16	b 9	c 1
217	a 17	b 9	c 1
218	a 18	b 9	c 1
219	a 19	b 9	c 1
220	a 20	b 9	c 1
221	a 21	b 9	c 1
222	a 22	b 9	c 1
223	a 23	b 9	c 1
224	a 24	b 9	c 1
225	a 25	b 9	c 1
226	a 1	b 10	c 1
227	a 2	b 10	c 1
228	a 3	b 10	c 1
229	a 4	b 10	c 1
230	a 5	b 10	c 1
231	a 6	b 10	c 1
232	a 7	b 10	c 1
233	a 8	b 10	c 1
234	a 9	b 10	c 1
235	a 10	b 10	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
236	a 11	b 10	c 1
237	a 12	b 10	c 1
238	a 13	b 10	c 1
239	a 14	b 10	c 1
240	a 15	b 10	c 1
241	a 16	b 10	c 1
242	a 17	b 10	c 1
243	a 18	b 10	c 1
244	a 19	b 10	c 1
245	a 20	b 10	c 1
246	a 21	b 10	c 1
247	a 22	b 10	c 1
248	a 23	b 10	c 1
249	a 24	b 10	c 1
250	a 25	b 10	c 1
251	a 1	b 11	c 1
252	a 2	b 11	c 1
253	a 3	b 11	c 1
254	a 4	b 11	c 1
255	a 5	b 11	c 1
256	a 6	b 11	c 1
257	a 7	b 11	c 1
258	a 8	b 11	c 1
259	a 9	b 11	c 1
260	a 10	b 11	c 1
261	a 11	b 11	c 1
262	a 12	b 11	c 1
263	a 13	b 11	c 1
264	a 14	b 11	c 1
265	a 15	b 11	c 1
266	a 16	b 11	c 1
267	a 17	b 11	c 1
268	a 18	b 11	c 1
269	a 19	b 11	c 1
270	a 20	b 11	c 1
271	a 21	b 11	c 1
272	a 22	b 11	c 1
273	a 23	b 11	c 1
274	a 24	b 11	c 1
275	a 25	b 11	c 1
276	a 1	b 12	c 1
277	a 2	b 12	c 1
278	a 3	b 12	c 1
279	a 4	b 12	c 1
280	a 5	b 12	c 1
281	a 6	b 12	c 1
282	a 7	b 12	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
283	a 8	b 12	c 1
284	a 9	b 12	c 1
285	a 10	b 12	c 1
286	a 11	b 12	c 1
287	a 12	b 12	c 1
288	a 13	b 12	c 1
289	a 14	b 12	c 1
290	a 15	b 12	c 1
291	a 16	b 12	c 1
292	a 17	b 12	c 1
293	a 18	b 12	c 1
294	a 19	b 12	c 1
295	a 20	b 12	c 1
296	a 21	b 12	c 1
297	a 22	b 12	c 1
298	a 23	b 12	c 1
299	a 24	b 12	c 1
300	a 25	b 12	c 1
301	a 1	b 13	c 1
302	a 2	b 13	c 1
303	a 3	b 13	c 1
304	a 4	b 13	c 1
305	a 5	b 13	c 1
306	a 6	b 13	c 1
307	a 7	b 13	c 1
308	a 8	b 13	c 1
309	a 9	b 13	c 1
310	a 10	b 13	c 1
311	a 11	b 13	c 1
312	a 12	b 13	c 1
313	a 13	b 13	c 1
314	a 14	b 13	c 1
315	a 15	b 13	c 1
316	a 16	b 13	c 1
317	a 17	b 13	c 1
318	a 18	b 13	c 1
319	a 19	b 13	c 1
320	a 20	b 13	c 1
321	a 21	b 13	c 1
322	a 22	b 13	c 1
323	a 23	b 13	c 1
324	a 24	b 13	c 1
325	a 25	b 13	c 1
326	a 1	b 14	c 1
327	a 2	b 14	c 1
328	a 3	b 14	c 1
329	a 4	b 14	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
330	a 5	b 14	c 1
331	a 6	b 14	c 1
332	a 7	b 14	c 1
333	a 8	b 14	c 1
334	a 9	b 14	c 1
335	a 10	b 14	c 1
336	a 11	b 14	c 1
337	a 12	b 14	c 1
338	a 13	b 14	c 1
339	a 14	b 14	c 1
340	a 15	b 14	c 1
341	a 16	b 14	c 1
342	a 17	b 14	c 1
343	a 18	b 14	c 1
344	a 19	b 14	c 1
345	a 20	b 14	c 1
346	a 21	b 14	c 1
347	a 22	b 14	c 1
348	a 23	b 14	c 1
349	a 24	b 14	c 1
350	a 25	b 14	c 1
351	a 1	b 15	c 1
352	a 2	b 15	c 1
353	a 3	b 15	c 1
354	a 4	b 15	c 1
355	a 5	b 15	c 1
356	a 6	b 15	c 1
357	a 7	b 15	c 1
358	a 8	b 15	c 1
359	a 9	b 15	c 1
360	a 10	b 15	c 1
361	a 11	b 15	c 1
362	a 12	b 15	c 1
363	a 13	b 15	c 1
364	a 14	b 15	c 1
365	a 15	b 15	c 1
366	a 16	b 15	c 1
367	a 17	b 15	c 1
368	a 18	b 15	c 1
369	a 19	b 15	c 1
370	a 20	b 15	c 1
371	a 21	b 15	c 1
372	a 22	b 15	c 1
373	a 23	b 15	c 1
374	a 24	b 15	c 1
375	a 25	b 15	c 1
376	a 1	b 1	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
377	a 2	b 1	c 2
378	a 3	b 1	c 2
379	a 4	b 1	c 2
380	a 5	b 1	c 2
381	a 6	b 1	c 2
382	a 7	b 1	c 2
383	a 8	b 1	c 2
384	a 9	b 1	c 2
385	a 10	b 1	c 2
386	a 11	b 1	c 2
387	a 12	b 1	c 2
388	a 13	b 1	c 2
389	a 14	b 1	c 2
390	a 15	b 1	c 2
391	a 16	b 1	c 2
392	a 17	b 1	c 2
393	a 18	b 1	c 2
394	a 19	b 1	c 2
395	a 20	b 1	c 2
396	a 21	b 1	c 2
397	a 22	b 1	c 2
398	a 23	b 1	c 2
399	a 24	b 1	c 2
400	a 25	b 1	c 2
401	a 1	b 2	c 2
402	a 2	b 2	c 2
403	a 3	b 2	c 2
404	a 4	b 2	c 2
405	a 5	b 2	c 2
406	a 6	b 2	c 2
407	a 7	b 2	c 2
408	a 8	b 2	c 2
409	a 9	b 2	c 2
410	a 10	b 2	c 2
411	a 11	b 2	c 2
412	a 12	b 2	c 2
413	a 13	b 2	c 2
414	a 14	b 2	c 2
415	a 15	b 2	c 2
416	a 16	b 2	c 2
417	a 17	b 2	c 2
418	a 18	b 2	c 2
419	a 19	b 2	c 2
420	a 20	b 2	c 2
421	a 21	b 2	c 2
422	a 22	b 2	c 2
423	a 23	b 2	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
424	a 24	b 2	c 2
425	a 25	b 2	c 2
426	a 1	b 3	c 2
427	a 2	b 3	c 2
428	a 3	b 3	c 2
429	a 4	b 3	c 2
430	a 5	b 3	c 2
431	a 6	b 3	c 2
432	a 7	b 3	c 2
433	a 8	b 3	c 2
434	a 9	b 3	c 2
435	a 10	b 3	c 2
436	a 11	b 3	c 2
437	a 12	b 3	c 2
438	a 13	b 3	c 2
439	a 14	b 3	c 2
440	a 15	b 3	c 2
441	a 16	b 3	c 2
442	a 17	b 3	c 2
443	a 18	b 3	c 2
444	a 19	b 3	c 2
445	a 20	b 3	c 2
446	a 21	b 3	c 2
447	a 22	b 3	c 2
448	a 23	b 3	c 2
449	a 24	b 3	c 2
450	a 25	b 3	c 2
451	a 1	b 4	c 2
452	a 2	b 4	c 2
453	a 3	b 4	c 2
454	a 4	b 4	c 2
455	a 5	b 4	c 2
456	a 6	b 4	c 2
457	a 7	b 4	c 2
458	a 8	b 4	c 2
459	a 9	b 4	c 2
460	a 10	b 4	c 2
461	a 11	b 4	c 2
462	a 12	b 4	c 2
463	a 13	b 4	c 2
464	a 14	b 4	c 2
465	a 15	b 4	c 2
466	a 16	b 4	c 2
467	a 17	b 4	c 2
468	a 18	b 4	c 2
469	a 19	b 4	c 2
470	a 20	b 4	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
471	a 21	b 4	c 2
472	a 22	b 4	c 2
473	a 23	b 4	c 2
474	a 24	b 4	c 2
475	a 25	b 4	c 2
476	a 1	b 5	c 2
477	a 2	b 5	c 2
478	a 3	b 5	c 2
479	a 4	b 5	c 2
480	a 5	b 5	c 2
481	a 6	b 5	c 2
482	a 7	b 5	c 2
483	a 8	b 5	c 2
484	a 9	b 5	c 2
485	a 10	b 5	c 2
486	a 11	b 5	c 2
487	a 12	b 5	c 2
488	a 13	b 5	c 2
489	a 14	b 5	c 2
490	a 15	b 5	c 2
491	a 16	b 5	c 2
492	a 17	b 5	c 2
493	a 18	b 5	c 2
494	a 19	b 5	c 2
495	a 20	b 5	c 2
496	a 21	b 5	c 2
497	a 22	b 5	c 2
498	a 23	b 5	c 2
499	a 24	b 5	c 2
500	a 25	b 5	c 2
501	a 1	b 6	c 2
502	a 2	b 6	c 2
503	a 3	b 6	c 2
504	a 4	b 6	c 2
505	a 5	b 6	c 2
506	a 6	b 6	c 2
507	a 7	b 6	c 2
508	a 8	b 6	c 2
509	a 9	b 6	c 2
510	a 10	b 6	c 2
511	a 11	b 6	c 2
512	a 12	b 6	c 2
513	a 13	b 6	c 2
514	a 14	b 6	c 2
515	a 15	b 6	c 2
516	a 16	b 6	c 2
517	a 17	b 6	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
518	a 18	b 6	c 2
519	a 19	b 6	c 2
520	a 20	b 6	c 2
521	a 21	b 6	c 2
522	a 22	b 6	c 2
523	a 23	b 6	c 2
524	a 24	b 6	c 2
525	a 25	b 6	c 2
526	a 1	b 7	c 2
527	a 2	b 7	c 2
528	a 3	b 7	c 2
529	a 4	b 7	c 2
530	a 5	b 7	c 2
531	a 6	b 7	c 2
532	a 7	b 7	c 2
533	a 8	b 7	c 2
534	a 9	b 7	c 2
535	a 10	b 7	c 2
536	a 11	b 7	c 2
537	a 12	b 7	c 2
538	a 13	b 7	c 2
539	a 14	b 7	c 2
540	a 15	b 7	c 2
541	a 16	b 7	c 2
542	a 17	b 7	c 2
543	a 18	b 7	c 2
544	a 19	b 7	c 2
545	a 20	b 7	c 2
546	a 21	b 7	c 2
547	a 22	b 7	c 2
548	a 23	b 7	c 2
549	a 24	b 7	c 2
550	a 25	b 7	c 2
551	a 1	b 8	c 2
552	a 2	b 8	c 2
553	a 3	b 8	c 2
554	a 4	b 8	c 2
555	a 5	b 8	c 2
556	a 6	b 8	c 2
557	a 7	b 8	c 2
558	a 8	b 8	c 2
559	a 9	b 8	c 2
560	a 10	b 8	c 2
561	a 11	b 8	c 2
562	a 12	b 8	c 2
563	a 13	b 8	c 2
564	a 14	b 8	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
565	a 15	b 8	c 2
566	a 16	b 8	c 2
567	a 17	b 8	c 2
568	a 18	b 8	c 2
569	a 19	b 8	c 2
570	a 20	b 8	c 2
571	a 21	b 8	c 2
572	a 22	b 8	c 2
573	a 23	b 8	c 2
574	a 24	b 8	c 2
575	a 25	b 8	c 2
576	a 1	b 9	c 2
577	a 2	b 9	c 2
578	a 3	b 9	c 2
579	a 4	b 9	c 2
580	a 5	b 9	c 2
581	a 6	b 9	c 2
582	a 7	b 9	c 2
583	a 8	b 9	c 2
584	a 9	b 9	c 2
585	a 10	b 9	c 2
586	a 11	b 9	c 2
587	a 12	b 9	c 2
588	a 13	b 9	c 2
589	a 14	b 9	c 2
590	a 15	b 9	c 2
591	a 16	b 9	c 2
592	a 17	b 9	c 2
593	a 18	b 9	c 2
594	a 19	b 9	c 2
595	a 20	b 9	c 2
596	a 21	b 9	c 2
597	a 22	b 9	c 2
598	a 23	b 9	c 2
599	a 24	b 9	c 2
600	a 25	b 9	c 2
601	a 1	b 10	c 2
602	a 2	b 10	c 2
603	a 3	b 10	c 2
604	a 4	b 10	c 2
605	a 5	b 10	c 2
606	a 6	b 10	c 2
607	a 7	b 10	c 2
608	a 8	b 10	c 2
609	a 9	b 10	c 2
610	a 10	b 10	c 2
611	a 11	b 10	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
612	a 12	b 10	c 2
613	a 13	b 10	c 2
614	a 14	b 10	c 2
615	a 15	b 10	c 2
616	a 16	b 10	c 2
617	a 17	b 10	c 2
618	a 18	b 10	c 2
619	a 19	b 10	c 2
620	a 20	b 10	c 2
621	a 21	b 10	c 2
622	a 22	b 10	c 2
623	a 23	b 10	c 2
624	a 24	b 10	c 2
625	a 25	b 10	c 2
626	a 1	b 11	c 2
627	a 2	b 11	c 2
628	a 3	b 11	c 2
629	a 4	b 11	c 2
630	a 5	b 11	c 2
631	a 6	b 11	c 2
632	a 7	b 11	c 2
633	a 8	b 11	c 2
634	a 9	b 11	c 2
635	a 10	b 11	c 2
636	a 11	b 11	c 2
637	a 12	b 11	c 2
638	a 13	b 11	c 2
639	a 14	b 11	c 2
640	a 15	b 11	c 2
641	a 16	b 11	c 2
642	a 17	b 11	c 2
643	a 18	b 11	c 2
644	a 19	b 11	c 2
645	a 20	b 11	c 2
646	a 21	b 11	c 2
647	a 22	b 11	c 2
648	a 23	b 11	c 2
649	a 24	b 11	c 2
650	a 25	b 11	c 2
651	a 1	b 12	c 2
652	a 2	b 12	c 2
653	a 3	b 12	c 2
654	a 4	b 12	c 2
655	a 5	b 12	c 2
656	a 6	b 12	c 2
657	a 7	b 12	c 2
658	a 8	b 12	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
659	a 9	b 12	c 2
660	a 10	b 12	c 2
661	a 11	b 12	c 2
662	a 12	b 12	c 2
663	a 13	b 12	c 2
664	a 14	b 12	c 2
665	a 15	b 12	c 2
666	a 16	b 12	c 2
667	a 17	b 12	c 2
668	a 18	b 12	c 2
669	a 19	b 12	c 2
670	a 20	b 12	c 2
671	a 21	b 12	c 2
672	a 22	b 12	c 2
673	a 23	b 12	c 2
674	a 24	b 12	c 2
675	a 25	b 12	c 2
676	a 1	b 13	c 2
677	a 2	b 13	c 2
678	a 3	b 13	c 2
679	a 4	b 13	c 2
680	a 5	b 13	c 2
681	a 6	b 13	c 2
682	a 7	b 13	c 2
683	a 8	b 13	c 2
684	a 9	b 13	c 2
685	a 10	b 13	c 2
686	a 11	b 13	c 2
687	a 12	b 13	c 2
688	a 13	b 13	c 2
689	a 14	b 13	c 2
690	a 15	b 13	c 2
691	a 16	b 13	c 2
692	a 17	b 13	c 2
693	a 18	b 13	c 2
694	a 19	b 13	c 2
695	a 20	b 13	c 2
696	a 21	b 13	c 2
697	a 22	b 13	c 2
698	a 23	b 13	c 2
699	a 24	b 13	c 2
700	a 25	b 13	c 2
701	a 1	b 14	c 2
702	a 2	b 14	c 2
703	a 3	b 14	c 2
704	a 4	b 14	c 2
705	a 5	b 14	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
706	a 6	b 14	c 2
707	a 7	b 14	c 2
708	a 8	b 14	c 2
709	a 9	b 14	c 2
710	a 10	b 14	c 2
711	a 11	b 14	c 2
712	a 12	b 14	c 2
713	a 13	b 14	c 2
714	a 14	b 14	c 2
715	a 15	b 14	c 2
716	a 16	b 14	c 2
717	a 17	b 14	c 2
718	a 18	b 14	c 2
719	a 19	b 14	c 2
720	a 20	b 14	c 2
721	a 21	b 14	c 2
722	a 22	b 14	c 2
723	a 23	b 14	c 2
724	a 24	b 14	c 2
725	a 25	b 14	c 2
726	a 1	b 15	c 2
727	a 2	b 15	c 2
728	a 3	b 15	c 2
729	a 4	b 15	c 2
730	a 5	b 15	c 2
731	a 6	b 15	c 2
732	a 7	b 15	c 2
733	a 8	b 15	c 2
734	a 9	b 15	c 2
735	a 10	b 15	c 2
736	a 11	b 15	c 2
737	a 12	b 15	c 2
738	a 13	b 15	c 2
739	a 14	b 15	c 2
740	a 15	b 15	c 2
741	a 16	b 15	c 2
742	a 17	b 15	c 2
743	a 18	b 15	c 2
744	a 19	b 15	c 2
745	a 20	b 15	c 2
746	a 21	b 15	c 2
747	a 22	b 15	c 2
748	a 23	b 15	c 2
749	a 24	b 15	c 2
750	a 25	b 15	c 2
751	a 1	b 1	c 3
752	a 2	b 1	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
753	a 3	b 1	c 3
754	a 4	b 1	c 3
755	a 5	b 1	c 3
756	a 6	b 1	c 3
757	a 7	b 1	c 3
758	a 8	b 1	c 3
759	a 9	b 1	c 3
760	a 10	b 1	c 3
761	a 11	b 1	c 3
762	a 12	b 1	c 3
763	a 13	b 1	c 3
764	a 14	b 1	c 3
765	a 15	b 1	c 3
766	a 16	b 1	c 3
767	a 17	b 1	c 3
768	a 18	b 1	c 3
769	a 19	b 1	c 3
770	a 20	b 1	c 3
771	a 21	b 1	c 3
772	a 22	b 1	c 3
773	a 23	b 1	c 3
774	a 24	b 1	c 3
775	a 25	b 1	c 3
776	a 1	b 2	c 3
777	a 2	b 2	c 3
778	a 3	b 2	c 3
779	a 4	b 2	c 3
780	a 5	b 2	c 3
781	a 6	b 2	c 3
782	a 7	b 2	c 3
783	a 8	b 2	c 3
784	a 9	b 2	c 3
785	a 10	b 2	c 3
786	a 11	b 2	c 3
787	a 12	b 2	c 3
788	a 13	b 2	c 3
789	a 14	b 2	c 3
790	a 15	b 2	c 3
791	a 16	b 2	c 3
792	a 17	b 2	c 3
793	a 18	b 2	c 3
794	a 19	b 2	c 3
795	a 20	b 2	c 3
796	a 21	b 2	c 3
797	a 22	b 2	c 3
798	a 23	b 2	c 3
799	a 24	b 2	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
800	a 25	b 2	c 3
801	a 1	b 3	c 3
802	a 2	b 3	c 3
803	a 3	b 3	c 3
804	a 4	b 3	c 3
805	a 5	b 3	c 3
806	a 6	b 3	c 3
807	a 7	b 3	c 3
808	a 8	b 3	c 3
809	a 9	b 3	c 3
810	a 10	b 3	c 3
811	a 11	b 3	c 3
812	a 12	b 3	c 3
813	a 13	b 3	c 3
814	a 14	b 3	c 3
815	a 15	b 3	c 3
816	a 16	b 3	c 3
817	a 17	b 3	c 3
818	a 18	b 3	c 3
819	a 19	b 3	c 3
820	a 20	b 3	c 3
821	a 21	b 3	c 3
822	a 22	b 3	c 3
823	a 23	b 3	c 3
824	a 24	b 3	c 3
825	a 25	b 3	c 3
826	a 1	b 4	c 3
827	a 2	b 4	c 3
828	a 3	b 4	c 3
829	a 4	b 4	c 3
830	a 5	b 4	c 3
831	a 6	b 4	c 3
832	a 7	b 4	c 3
833	a 8	b 4	c 3
834	a 9	b 4	c 3
835	a 10	b 4	c 3
836	a 11	b 4	c 3
837	a 12	b 4	c 3
838	a 13	b 4	c 3
839	a 14	b 4	c 3
840	a 15	b 4	c 3
841	a 16	b 4	c 3
842	a 17	b 4	c 3
843	a 18	b 4	c 3
844	a 19	b 4	c 3
845	a 20	b 4	c 3
846	a 21	b 4	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
847	a 22	b 4	c 3
848	a 23	b 4	c 3
849	a 24	b 4	c 3
850	a 25	b 4	c 3
851	a 1	b 5	c 3
852	a 2	b 5	c 3
853	a 3	b 5	c 3
854	a 4	b 5	c 3
855	a 5	b 5	c 3
856	a 6	b 5	c 3
857	a 7	b 5	c 3
858	a 8	b 5	c 3
859	a 9	b 5	c 3
860	a 10	b 5	c 3
861	a 11	b 5	c 3
862	a 12	b 5	c 3
863	a 13	b 5	c 3
864	a 14	b 5	c 3
865	a 15	b 5	c 3
866	a 16	b 5	c 3
867	a 17	b 5	c 3
868	a 18	b 5	c 3
869	a 19	b 5	c 3
870	a 20	b 5	c 3
871	a 21	b 5	c 3
872	a 22	b 5	c 3
873	a 23	b 5	c 3
874	a 24	b 5	c 3
875	a 25	b 5	c 3
876	a 1	b 6	c 3
877	a 2	b 6	c 3
878	a 3	b 6	c 3
879	a 4	b 6	c 3
880	a 5	b 6	c 3
881	a 6	b 6	c 3
882	a 7	b 6	c 3
883	a 8	b 6	c 3
884	a 9	b 6	c 3
885	a 10	b 6	c 3
886	a 11	b 6	c 3
887	a 12	b 6	c 3
888	a 13	b 6	c 3
889	a 14	b 6	c 3
890	a 15	b 6	c 3
891	a 16	b 6	c 3
892	a 17	b 6	c 3
893	a 18	b 6	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
894	a 19	b 6	c 3
895	a 20	b 6	c 3
896	a 21	b 6	c 3
897	a 22	b 6	c 3
898	a 23	b 6	c 3
899	a 24	b 6	c 3
900	a 25	b 6	c 3
901	a 1	b 7	c 3
902	a 2	b 7	c 3
903	a 3	b 7	c 3
904	a 4	b 7	c 3
905	a 5	b 7	c 3
906	a 6	b 7	c 3
907	a 7	b 7	c 3
908	a 8	b 7	c 3
909	a 9	b 7	c 3
910	a 10	b 7	c 3
911	a 11	b 7	c 3
912	a 12	b 7	c 3
913	a 13	b 7	c 3
914	a 14	b 7	c 3
915	a 15	b 7	c 3
916	a 16	b 7	c 3
917	a 17	b 7	c 3
918	a 18	b 7	c 3
919	a 19	b 7	c 3
920	a 20	b 7	c 3
921	a 21	b 7	c 3
922	a 22	b 7	c 3
923	a 23	b 7	c 3
924	a 24	b 7	c 3
925	a 25	b 7	c 3
926	a 1	b 8	c 3
927	a 2	b 8	c 3
928	a 3	b 8	c 3
929	a 4	b 8	c 3
930	a 5	b 8	c 3
931	a 6	b 8	c 3
932	a 7	b 8	c 3
933	a 8	b 8	c 3
934	a 9	b 8	c 3
935	a 10	b 8	c 3
936	a 11	b 8	c 3
937	a 12	b 8	c 3
938	a 13	b 8	c 3
939	a 14	b 8	c 3
940	a 15	b 8	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
941	a 16	b 8	c 3
942	a 17	b 8	c 3
943	a 18	b 8	c 3
944	a 19	b 8	c 3
945	a 20	b 8	c 3
946	a 21	b 8	c 3
947	a 22	b 8	c 3
948	a 23	b 8	c 3
949	a 24	b 8	c 3
950	a 25	b 8	c 3
951	a 1	b 9	c 3
952	a 2	b 9	c 3
953	a 3	b 9	c 3
954	a 4	b 9	c 3
955	a 5	b 9	c 3
956	a 6	b 9	c 3
957	a 7	b 9	c 3
958	a 8	b 9	c 3
959	a 9	b 9	c 3
960	a 10	b 9	c 3
961	a 11	b 9	c 3
962	a 12	b 9	c 3
963	a 13	b 9	c 3
964	a 14	b 9	c 3
965	a 15	b 9	c 3
966	a 16	b 9	c 3
967	a 17	b 9	c 3
968	a 18	b 9	c 3
969	a 19	b 9	c 3
970	a 20	b 9	c 3
971	a 21	b 9	c 3
972	a 22	b 9	c 3
973	a 23	b 9	c 3
974	a 24	b 9	c 3
975	a 25	b 9	c 3
976	a 1	b 10	c 3
977	a 2	b 10	c 3
978	a 3	b 10	c 3
979	a 4	b 10	c 3
980	a 5	b 10	c 3
981	a 6	b 10	c 3
982	a 7	b 10	c 3
983	a 8	b 10	c 3
984	a 9	b 10	c 3
985	a 10	b 10	c 3
986	a 11	b 10	c 3
987	a 12	b 10	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
988	a 13	b 10	c 3
989	a 14	b 10	c 3
990	a 15	b 10	c 3
991	a 16	b 10	c 3
992	a 17	b 10	c 3
993	a 18	b 10	c 3
994	a 19	b 10	c 3
995	a 20	b 10	c 3
996	a 21	b 10	c 3
997	a 22	b 10	c 3
998	a 23	b 10	c 3
999	a 24	b 10	c 3
1000	a 25	b 10	c 3
1001	a 1	b 11	c 3
1002	a 2	b 11	c 3
1003	a 3	b 11	c 3
1004	a 4	b 11	c 3
1005	a 5	b 11	c 3
1006	a 6	b 11	c 3
1007	a 7	b 11	c 3
1008	a 8	b 11	c 3
1009	a 9	b 11	c 3
1010	a 10	b 11	c 3
1011	a 11	b 11	c 3
1012	a 12	b 11	c 3
1013	a 13	b 11	c 3
1014	a 14	b 11	c 3
1015	a 15	b 11	c 3
1016	a 16	b 11	c 3
1017	a 17	b 11	c 3
1018	a 18	b 11	c 3
1019	a 19	b 11	c 3
1020	a 20	b 11	c 3
1021	a 21	b 11	c 3
1022	a 22	b 11	c 3
1023	a 23	b 11	c 3
1024	a 24	b 11	c 3
1025	a 25	b 11	c 3
1026	a 1	b 12	c 3
1027	a 2	b 12	c 3
1028	a 3	b 12	c 3
1029	a 4	b 12	c 3
1030	a 5	b 12	c 3
1031	a 6	b 12	c 3
1032	a 7	b 12	c 3
1033	a 8	b 12	c 3
1034	a 9	b 12	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
1035	a 10	b 12	c 3
1036	a 11	b 12	c 3
1037	a 12	b 12	c 3
1038	a 13	b 12	c 3
1039	a 14	b 12	c 3
1040	a 15	b 12	c 3
1041	a 16	b 12	c 3
1042	a 17	b 12	c 3
1043	a 18	b 12	c 3
1044	a 19	b 12	c 3
1045	a 20	b 12	c 3
1046	a 21	b 12	c 3
1047	a 22	b 12	c 3
1048	a 23	b 12	c 3
1049	a 24	b 12	c 3
1050	a 25	b 12	c 3
1051	a 1	b 13	c 3
1052	a 2	b 13	c 3
1053	a 3	b 13	c 3
1054	a 4	b 13	c 3
1055	a 5	b 13	c 3
1056	a 6	b 13	c 3
1057	a 7	b 13	c 3
1058	a 8	b 13	c 3
1059	a 9	b 13	c 3
1060	a 10	b 13	c 3
1061	a 11	b 13	c 3
1062	a 12	b 13	c 3
1063	a 13	b 13	c 3
1064	a 14	b 13	c 3
1065	a 15	b 13	c 3
1066	a 16	b 13	c 3
1067	a 17	b 13	c 3
1068	a 18	b 13	c 3
1069	a 19	b 13	c 3
1070	a 20	b 13	c 3
1071	a 21	b 13	c 3
1072	a 22	b 13	c 3
1073	a 23	b 13	c 3
1074	a 24	b 13	c 3
1075	a 25	b 13	c 3
1076	a 1	b 14	c 3
1077	a 2	b 14	c 3
1078	a 3	b 14	c 3
1079	a 4	b 14	c 3
1080	a 5	b 14	c 3
1081	a 6	b 14	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
1082	a 7	b 14	c 3
1083	a 8	b 14	c 3
1084	a 9	b 14	c 3
1085	a 10	b 14	c 3
1086	a 11	b 14	c 3
1087	a 12	b 14	c 3
1088	a 13	b 14	c 3
1089	a 14	b 14	c 3
1090	a 15	b 14	c 3
1091	a 16	b 14	c 3
1092	a 17	b 14	c 3
1093	a 18	b 14	c 3
1094	a 19	b 14	c 3
1095	a 20	b 14	c 3
1096	a 21	b 14	c 3
1097	a 22	b 14	c 3
1098	a 23	b 14	c 3
1099	a 24	b 14	c 3
1100	a 25	b 14	c 3
1101	a 1	b 15	c 3
1102	a 2	b 15	c 3
1103	a 3	b 15	c 3
1104	a 4	b 15	c 3
1105	a 5	b 15	c 3
1106	a 6	b 15	c 3
1107	a 7	b 15	c 3
1108	a 8	b 15	c 3
1109	a 9	b 15	c 3
1110	a 10	b 15	c 3
1111	a 11	b 15	c 3
1112	a 12	b 15	c 3
1113	a 13	b 15	c 3
1114	a 14	b 15	c 3
1115	a 15	b 15	c 3
1116	a 16	b 15	c 3
1117	a 17	b 15	c 3
1118	a 18	b 15	c 3
1119	a 19	b 15	c 3
1120	a 20	b 15	c 3
1121	a 21	b 15	c 3
1122	a 22	b 15	c 3
1123	a 23	b 15	c 3
1124	a 24	b 15	c 3
1125	a 25	b 15	c 3
1126	a 1	b 1	c 4
1127	a 2	b 1	c 4
1128	a 3	b 1	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1129	a 4	b 1	c 4
1130	a 5	b 1	c 4
1131	a 6	b 1	c 4
1132	a 7	b 1	c 4
1133	a 8	b 1	c 4
1134	a 9	b 1	c 4
1135	a 10	b 1	c 4
1136	a 11	b 1	c 4
1137	a 12	b 1	c 4
1138	a 13	b 1	c 4
1139	a 14	b 1	c 4
1140	a 15	b 1	c 4
1141	a 16	b 1	c 4
1142	a 17	b 1	c 4
1143	a 18	b 1	c 4
1144	a 19	b 1	c 4
1145	a 20	b 1	c 4
1146	a 21	b 1	c 4
1147	a 22	b 1	c 4
1148	a 23	b 1	c 4
1149	a 24	b 1	c 4
1150	a 25	b 1	c 4
1151	a 1	b 2	c 4
1152	a 2	b 2	c 4
1153	a 3	b 2	c 4
1154	a 4	b 2	c 4
1155	a 5	b 2	c 4
1156	a 6	b 2	c 4
1157	a 7	b 2	c 4
1158	a 8	b 2	c 4
1159	a 9	b 2	c 4
1160	a 10	b 2	c 4
1161	a 11	b 2	c 4
1162	a 12	b 2	c 4
1163	a 13	b 2	c 4
1164	a 14	b 2	c 4
1165	a 15	b 2	c 4
1166	a 16	b 2	c 4
1167	a 17	b 2	c 4
1168	a 18	b 2	c 4
1169	a 19	b 2	c 4
1170	a 20	b 2	c 4
1171	a 21	b 2	c 4
1172	a 22	b 2	c 4
1173	a 23	b 2	c 4
1174	a 24	b 2	c 4
1175	a 25	b 2	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1176	a 1	b 3	c 4
1177	a 2	b 3	c 4
1178	a 3	b 3	c 4
1179	a 4	b 3	c 4
1180	a 5	b 3	c 4
1181	a 6	b 3	c 4
1182	a 7	b 3	c 4
1183	a 8	b 3	c 4
1184	a 9	b 3	c 4
1185	a 10	b 3	c 4
1186	a 11	b 3	c 4
1187	a 12	b 3	c 4
1188	a 13	b 3	c 4
1189	a 14	b 3	c 4
1190	a 15	b 3	c 4
1191	a 16	b 3	c 4
1192	a 17	b 3	c 4
1193	a 18	b 3	c 4
1194	a 19	b 3	c 4
1195	a 20	b 3	c 4
1196	a 21	b 3	c 4
1197	a 22	b 3	c 4
1198	a 23	b 3	c 4
1199	a 24	b 3	c 4
1200	a 25	b 3	c 4
1201	a 1	b 4	c 4
1202	a 2	b 4	c 4
1203	a 3	b 4	c 4
1204	a 4	b 4	c 4
1205	a 5	b 4	c 4
1206	a 6	b 4	c 4
1207	a 7	b 4	c 4
1208	a 8	b 4	c 4
1209	a 9	b 4	c 4
1210	a 10	b 4	c 4
1211	a 11	b 4	c 4
1212	a 12	b 4	c 4
1213	a 13	b 4	c 4
1214	a 14	b 4	c 4
1215	a 15	b 4	c 4
1216	a 16	b 4	c 4
1217	a 17	b 4	c 4
1218	a 18	b 4	c 4
1219	a 19	b 4	c 4
1220	a 20	b 4	c 4
1221	a 21	b 4	c 4
1222	a 22	b 4	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1223	a 23	b 4	c 4
1224	a 24	b 4	c 4
1225	a 25	b 4	c 4
1226	a 1	b 5	c 4
1227	a 2	b 5	c 4
1228	a 3	b 5	c 4
1229	a 4	b 5	c 4
1230	a 5	b 5	c 4
1231	a 6	b 5	c 4
1232	a 7	b 5	c 4
1233	a 8	b 5	c 4
1234	a 9	b 5	c 4
1235	a 10	b 5	c 4
1236	a 11	b 5	c 4
1237	a 12	b 5	c 4
1238	a 13	b 5	c 4
1239	a 14	b 5	c 4
1240	a 15	b 5	c 4
1241	a 16	b 5	c 4
1242	a 17	b 5	c 4
1243	a 18	b 5	c 4
1244	a 19	b 5	c 4
1245	a 20	b 5	c 4
1246	a 21	b 5	c 4
1247	a 22	b 5	c 4
1248	a 23	b 5	c 4
1249	a 24	b 5	c 4
1250	a 25	b 5	c 4
1251	a 1	b 6	c 4
1252	a 2	b 6	c 4
1253	a 3	b 6	c 4
1254	a 4	b 6	c 4
1255	a 5	b 6	c 4
1256	a 6	b 6	c 4
1257	a 7	b 6	c 4
1258	a 8	b 6	c 4
1259	a 9	b 6	c 4
1260	a 10	b 6	c 4
1261	a 11	b 6	c 4
1262	a 12	b 6	c 4
1263	a 13	b 6	c 4
1264	a 14	b 6	c 4
1265	a 15	b 6	c 4
1266	a 16	b 6	c 4
1267	a 17	b 6	c 4
1268	a 18	b 6	c 4
1269	a 19	b 6	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1270	a 20	b 6	c 4
1271	a 21	b 6	c 4
1272	a 22	b 6	c 4
1273	a 23	b 6	c 4
1274	a 24	b 6	c 4
1275	a 25	b 6	c 4
1276	a 1	b 7	c 4
1277	a 2	b 7	c 4
1278	a 3	b 7	c 4
1279	a 4	b 7	c 4
1280	a 5	b 7	c 4
1281	a 6	b 7	c 4
1282	a 7	b 7	c 4
1283	a 8	b 7	c 4
1284	a 9	b 7	c 4
1285	a 10	b 7	c 4
1286	a 11	b 7	c 4
1287	a 12	b 7	c 4
1288	a 13	b 7	c 4
1289	a 14	b 7	c 4
1290	a 15	b 7	c 4
1291	a 16	b 7	c 4
1292	a 17	b 7	c 4
1293	a 18	b 7	c 4
1294	a 19	b 7	c 4
1295	a 20	b 7	c 4
1296	a 21	b 7	c 4
1297	a 22	b 7	c 4
1298	a 23	b 7	c 4
1299	a 24	b 7	c 4
1300	a 25	b 7	c 4
1301	a 1	b 8	c 4
1302	a 2	b 8	c 4
1303	a 3	b 8	c 4
1304	a 4	b 8	c 4
1305	a 5	b 8	c 4
1306	a 6	b 8	c 4
1307	a 7	b 8	c 4
1308	a 8	b 8	c 4
1309	a 9	b 8	c 4
1310	a 10	b 8	c 4
1311	a 11	b 8	c 4
1312	a 12	b 8	c 4
1313	a 13	b 8	c 4
1314	a 14	b 8	c 4
1315	a 15	b 8	c 4
1316	a 16	b 8	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1317	a 17	b 8	c 4
1318	a 18	b 8	c 4
1319	a 19	b 8	c 4
1320	a 20	b 8	c 4
1321	a 21	b 8	c 4
1322	a 22	b 8	c 4
1323	a 23	b 8	c 4
1324	a 24	b 8	c 4
1325	a 25	b 8	c 4
1326	a 1	b 9	c 4
1327	a 2	b 9	c 4
1328	a 3	b 9	c 4
1329	a 4	b 9	c 4
1330	a 5	b 9	c 4
1331	a 6	b 9	c 4
1332	a 7	b 9	c 4
1333	a 8	b 9	c 4
1334	a 9	b 9	c 4
1335	a 10	b 9	c 4
1336	a 11	b 9	c 4
1337	a 12	b 9	c 4
1338	a 13	b 9	c 4
1339	a 14	b 9	c 4
1340	a 15	b 9	c 4
1341	a 16	b 9	c 4
1342	a 17	b 9	c 4
1343	a 18	b 9	c 4
1344	a 19	b 9	c 4
1345	a 20	b 9	c 4
1346	a 21	b 9	c 4
1347	a 22	b 9	c 4
1348	a 23	b 9	c 4
1349	a 24	b 9	c 4
1350	a 25	b 9	c 4
1351	a 1	b 10	c 4
1352	a 2	b 10	c 4
1353	a 3	b 10	c 4
1354	a 4	b 10	c 4
1355	a 5	b 10	c 4
1356	a 6	b 10	c 4
1357	a 7	b 10	c 4
1358	a 8	b 10	c 4
1359	a 9	b 10	c 4
1360	a 10	b 10	c 4
1361	a 11	b 10	c 4
1362	a 12	b 10	c 4
1363	a 13	b 10	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1364	a 14	b 10	c 4
1365	a 15	b 10	c 4
1366	a 16	b 10	c 4
1367	a 17	b 10	c 4
1368	a 18	b 10	c 4
1369	a 19	b 10	c 4
1370	a 20	b 10	c 4
1371	a 21	b 10	c 4
1372	a 22	b 10	c 4
1373	a 23	b 10	c 4
1374	a 24	b 10	c 4
1375	a 25	b 10	c 4
1376	a 1	b 11	c 4
1377	a 2	b 11	c 4
1378	a 3	b 11	c 4
1379	a 4	b 11	c 4
1380	a 5	b 11	c 4
1381	a 6	b 11	c 4
1382	a 7	b 11	c 4
1383	a 8	b 11	c 4
1384	a 9	b 11	c 4
1385	a 10	b 11	c 4
1386	a 11	b 11	c 4
1387	a 12	b 11	c 4
1388	a 13	b 11	c 4
1389	a 14	b 11	c 4
1390	a 15	b 11	c 4
1391	a 16	b 11	c 4
1392	a 17	b 11	c 4
1393	a 18	b 11	c 4
1394	a 19	b 11	c 4
1395	a 20	b 11	c 4
1396	a 21	b 11	c 4
1397	a 22	b 11	c 4
1398	a 23	b 11	c 4
1399	a 24	b 11	c 4
1400	a 25	b 11	c 4
1401	a 1	b 12	c 4
1402	a 2	b 12	c 4
1403	a 3	b 12	c 4
1404	a 4	b 12	c 4
1405	a 5	b 12	c 4
1406	a 6	b 12	c 4
1407	a 7	b 12	c 4
1408	a 8	b 12	c 4
1409	a 9	b 12	c 4
1410	a 10	b 12	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1411	a 11	b 12	c 4
1412	a 12	b 12	c 4
1413	a 13	b 12	c 4
1414	a 14	b 12	c 4
1415	a 15	b 12	c 4
1416	a 16	b 12	c 4
1417	a 17	b 12	c 4
1418	a 18	b 12	c 4
1419	a 19	b 12	c 4
1420	a 20	b 12	c 4
1421	a 21	b 12	c 4
1422	a 22	b 12	c 4
1423	a 23	b 12	c 4
1424	a 24	b 12	c 4
1425	a 25	b 12	c 4
1426	a 1	b 13	c 4
1427	a 2	b 13	c 4
1428	a 3	b 13	c 4
1429	a 4	b 13	c 4
1430	a 5	b 13	c 4
1431	a 6	b 13	c 4
1432	a 7	b 13	c 4
1433	a 8	b 13	c 4
1434	a 9	b 13	c 4
1435	a 10	b 13	c 4
1436	a 11	b 13	c 4
1437	a 12	b 13	c 4
1438	a 13	b 13	c 4
1439	a 14	b 13	c 4
1440	a 15	b 13	c 4
1441	a 16	b 13	c 4
1442	a 17	b 13	c 4
1443	a 18	b 13	c 4
1444	a 19	b 13	c 4
1445	a 20	b 13	c 4
1446	a 21	b 13	c 4
1447	a 22	b 13	c 4
1448	a 23	b 13	c 4
1449	a 24	b 13	c 4
1450	a 25	b 13	c 4
1451	a 1	b 14	c 4
1452	a 2	b 14	c 4
1453	a 3	b 14	c 4
1454	a 4	b 14	c 4
1455	a 5	b 14	c 4
1456	a 6	b 14	c 4
1457	a 7	b 14	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1458	a 8	b 14	c 4
1459	a 9	b 14	c 4
1460	a 10	b 14	c 4
1461	a 11	b 14	c 4
1462	a 12	b 14	c 4
1463	a 13	b 14	c 4
1464	a 14	b 14	c 4
1465	a 15	b 14	c 4
1466	a 16	b 14	c 4
1467	a 17	b 14	c 4
1468	a 18	b 14	c 4
1469	a 19	b 14	c 4
1470	a 20	b 14	c 4
1471	a 21	b 14	c 4
1472	a 22	b 14	c 4
1473	a 23	b 14	c 4
1474	a 24	b 14	c 4
1475	a 25	b 14	c 4
1476	a 1	b 15	c 4
1477	a 2	b 15	c 4
1478	a 3	b 15	c 4
1479	a 4	b 15	c 4
1480	a 5	b 15	c 4
1481	a 6	b 15	c 4
1482	a 7	b 15	c 4
1483	a 8	b 15	c 4
1484	a 9	b 15	c 4
1485	a 10	b 15	c 4
1486	a 11	b 15	c 4
1487	a 12	b 15	c 4
1488	a 13	b 15	c 4
1489	a 14	b 15	c 4
1490	a 15	b 15	c 4
1491	a 16	b 15	c 4
1492	a 17	b 15	c 4
1493	a 18	b 15	c 4
1494	a 19	b 15	c 4
1495	a 20	b 15	c 4
1496	a 21	b 15	c 4
1497	a 22	b 15	c 4
1498	a 23	b 15	c 4
1499	a 24	b 15	c 4
1500	a 25	b 15	c 4
1501	a 1	b 1	c 5
1502	a 2	b 1	c 5
1503	a 3	b 1	c 5
1504	a 4	b 1	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1505	a 5	b 1	c 5
1506	a 6	b 1	c 5
1507	a 7	b 1	c 5
1508	a 8	b 1	c 5
1509	a 9	b 1	c 5
1510	a 10	b 1	c 5
1511	a 11	b 1	c 5
1512	a 12	b 1	c 5
1513	a 13	b 1	c 5
1514	a 14	b 1	c 5
1515	a 15	b 1	c 5
1516	a 16	b 1	c 5
1517	a 17	b 1	c 5
1518	a 18	b 1	c 5
1519	a 19	b 1	c 5
1520	a 20	b 1	c 5
1521	a 21	b 1	c 5
1522	a 22	b 1	c 5
1523	a 23	b 1	c 5
1524	a 24	b 1	c 5
1525	a 25	b 1	c 5
1526	a 1	b 2	c 5
1527	a 2	b 2	c 5
1528	a 3	b 2	c 5
1529	a 4	b 2	c 5
1530	a 5	b 2	c 5
1531	a 6	b 2	c 5
1532	a 7	b 2	c 5
1533	a 8	b 2	c 5
1534	a 9	b 2	c 5
1535	a 10	b 2	c 5
1536	a 11	b 2	c 5
1537	a 12	b 2	c 5
1538	a 13	b 2	c 5
1539	a 14	b 2	c 5
1540	a 15	b 2	c 5
1541	a 16	b 2	c 5
1542	a 17	b 2	c 5
1543	a 18	b 2	c 5
1544	a 19	b 2	c 5
1545	a 20	b 2	c 5
1546	a 21	b 2	c 5
1547	a 22	b 2	c 5
1548	a 23	b 2	c 5
1549	a 24	b 2	c 5
1550	a 25	b 2	c 5
1551	a 1	b 3	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1552	a 2	b 3	c 5
1553	a 3	b 3	c 5
1554	a 4	b 3	c 5
1555	a 5	b 3	c 5
1556	a 6	b 3	c 5
1557	a 7	b 3	c 5
1558	a 8	b 3	c 5
1559	a 9	b 3	c 5
1560	a 10	b 3	c 5
1561	a 11	b 3	c 5
1562	a 12	b 3	c 5
1563	a 13	b 3	c 5
1564	a 14	b 3	c 5
1565	a 15	b 3	c 5
1566	a 16	b 3	c 5
1567	a 17	b 3	c 5
1568	a 18	b 3	c 5
1569	a 19	b 3	c 5
1570	a 20	b 3	c 5
1571	a 21	b 3	c 5
1572	a 22	b 3	c 5
1573	a 23	b 3	c 5
1574	a 24	b 3	c 5
1575	a 25	b 3	c 5
1576	a 1	b 4	c 5
1577	a 2	b 4	c 5
1578	a 3	b 4	c 5
1579	a 4	b 4	c 5
1580	a 5	b 4	c 5
1581	a 6	b 4	c 5
1582	a 7	b 4	c 5
1583	a 8	b 4	c 5
1584	a 9	b 4	c 5
1585	a 10	b 4	c 5
1586	a 11	b 4	c 5
1587	a 12	b 4	c 5
1588	a 13	b 4	c 5
1589	a 14	b 4	c 5
1590	a 15	b 4	c 5
1591	a 16	b 4	c 5
1592	a 17	b 4	c 5
1593	a 18	b 4	c 5
1594	a 19	b 4	c 5
1595	a 20	b 4	c 5
1596	a 21	b 4	c 5
1597	a 22	b 4	c 5
1598	a 23	b 4	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1599	a 24	b 4	c 5
1600	a 25	b 4	c 5
1601	a 1	b 5	c 5
1602	a 2	b 5	c 5
1603	a 3	b 5	c 5
1604	a 4	b 5	c 5
1605	a 5	b 5	c 5
1606	a 6	b 5	c 5
1607	a 7	b 5	c 5
1608	a 8	b 5	c 5
1609	a 9	b 5	c 5
1610	a 10	b 5	c 5
1611	a 11	b 5	c 5
1612	a 12	b 5	c 5
1613	a 13	b 5	c 5
1614	a 14	b 5	c 5
1615	a 15	b 5	c 5
1616	a 16	b 5	c 5
1617	a 17	b 5	c 5
1618	a 18	b 5	c 5
1619	a 19	b 5	c 5
1620	a 20	b 5	c 5
1621	a 21	b 5	c 5
1622	a 22	b 5	c 5
1623	a 23	b 5	c 5
1624	a 24	b 5	c 5
1625	a 25	b 5	c 5
1626	a 1	b 6	c 5
1627	a 2	b 6	c 5
1628	a 3	b 6	c 5
1629	a 4	b 6	c 5
1630	a 5	b 6	c 5
1631	a 6	b 6	c 5
1632	a 7	b 6	c 5
1633	a 8	b 6	c 5
1634	a 9	b 6	c 5
1635	a 10	b 6	c 5
1636	a 11	b 6	c 5
1637	a 12	b 6	c 5
1638	a 13	b 6	c 5
1639	a 14	b 6	c 5
1640	a 15	b 6	c 5
1641	a 16	b 6	c 5
1642	a 17	b 6	c 5
1643	a 18	b 6	c 5
1644	a 19	b 6	c 5
1645	a 20	b 6	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1646	a 21	b 6	c 5
1647	a 22	b 6	c 5
1648	a 23	b 6	c 5
1649	a 24	b 6	c 5
1650	a 25	b 6	c 5
1651	a 1	b 7	c 5
1652	a 2	b 7	c 5
1653	a 3	b 7	c 5
1654	a 4	b 7	c 5
1655	a 5	b 7	c 5
1656	a 6	b 7	c 5
1657	a 7	b 7	c 5
1658	a 8	b 7	c 5
1659	a 9	b 7	c 5
1660	a 10	b 7	c 5
1661	a 11	b 7	c 5
1662	a 12	b 7	c 5
1663	a 13	b 7	c 5
1664	a 14	b 7	c 5
1665	a 15	b 7	c 5
1666	a 16	b 7	c 5
1667	a 17	b 7	c 5
1668	a 18	b 7	c 5
1669	a 19	b 7	c 5
1670	a 20	b 7	c 5
1671	a 21	b 7	c 5
1672	a 22	b 7	c 5
1673	a 23	b 7	c 5
1674	a 24	b 7	c 5
1675	a 25	b 7	c 5
1676	a 1	b 8	c 5
1677	a 2	b 8	c 5
1678	a 3	b 8	c 5
1679	a 4	b 8	c 5
1680	a 5	b 8	c 5
1681	a 6	b 8	c 5
1682	a 7	b 8	c 5
1683	a 8	b 8	c 5
1684	a 9	b 8	c 5
1685	a 10	b 8	c 5
1686	a 11	b 8	c 5
1687	a 12	b 8	c 5
1688	a 13	b 8	c 5
1689	a 14	b 8	c 5
1690	a 15	b 8	c 5
1691	a 16	b 8	c 5
1692	a 17	b 8	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1693	a 18	b 8	c 5
1694	a 19	b 8	c 5
1695	a 20	b 8	c 5
1696	a 21	b 8	c 5
1697	a 22	b 8	c 5
1698	a 23	b 8	c 5
1699	a 24	b 8	c 5
1700	a 25	b 8	c 5
1701	a 1	b 9	c 5
1702	a 2	b 9	c 5
1703	a 3	b 9	c 5
1704	a 4	b 9	c 5
1705	a 5	b 9	c 5
1706	a 6	b 9	c 5
1707	a 7	b 9	c 5
1708	a 8	b 9	c 5
1709	a 9	b 9	c 5
1710	a 10	b 9	c 5
1711	a 11	b 9	c 5
1712	a 12	b 9	c 5
1713	a 13	b 9	c 5
1714	a 14	b 9	c 5
1715	a 15	b 9	c 5
1716	a 16	b 9	c 5
1717	a 17	b 9	c 5
1718	a 18	b 9	c 5
1719	a 19	b 9	c 5
1720	a 20	b 9	c 5
1721	a 21	b 9	c 5
1722	a 22	b 9	c 5
1723	a 23	b 9	c 5
1724	a 24	b 9	c 5
1725	a 25	b 9	c 5
1726	a 1	b 10	c 5
1727	a 2	b 10	c 5
1728	a 3	b 10	c 5
1729	a 4	b 10	c 5
1730	a 5	b 10	c 5
1731	a 6	b 10	c 5
1732	a 7	b 10	c 5
1733	a 8	b 10	c 5
1734	a 9	b 10	c 5
1735	a 10	b 10	c 5
1736	a 11	b 10	c 5
1737	a 12	b 10	c 5
1738	a 13	b 10	c 5
1739	a 14	b 10	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1740	a 15	b 10	c 5
1741	a 16	b 10	c 5
1742	a 17	b 10	c 5
1743	a 18	b 10	c 5
1744	a 19	b 10	c 5
1745	a 20	b 10	c 5
1746	a 21	b 10	c 5
1747	a 22	b 10	c 5
1748	a 23	b 10	c 5
1749	a 24	b 10	c 5
1750	a 25	b 10	c 5
1751	a 1	b 11	c 5
1752	a 2	b 11	c 5
1753	a 3	b 11	c 5
1754	a 4	b 11	c 5
1755	a 5	b 11	c 5
1756	a 6	b 11	c 5
1757	a 7	b 11	c 5
1758	a 8	b 11	c 5
1759	a 9	b 11	c 5
1760	a 10	b 11	c 5
1761	a 11	b 11	c 5
1762	a 12	b 11	c 5
1763	a 13	b 11	c 5
1764	a 14	b 11	c 5
1765	a 15	b 11	c 5
1766	a 16	b 11	c 5
1767	a 17	b 11	c 5
1768	a 18	b 11	c 5
1769	a 19	b 11	c 5
1770	a 20	b 11	c 5
1771	a 21	b 11	c 5
1772	a 22	b 11	c 5
1773	a 23	b 11	c 5
1774	a 24	b 11	c 5
1775	a 25	b 11	c 5
1776	a 1	b 12	c 5
1777	a 2	b 12	c 5
1778	a 3	b 12	c 5
1779	a 4	b 12	c 5
1780	a 5	b 12	c 5
1781	a 6	b 12	c 5
1782	a 7	b 12	c 5
1783	a 8	b 12	c 5
1784	a 9	b 12	c 5
1785	a 10	b 12	c 5
1786	a 11	b 12	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1787	a 12	b 12	c 5
1788	a 13	b 12	c 5
1789	a 14	b 12	c 5
1790	a 15	b 12	c 5
1791	a 16	b 12	c 5
1792	a 17	b 12	c 5
1793	a 18	b 12	c 5
1794	a 19	b 12	c 5
1795	a 20	b 12	c 5
1796	a 21	b 12	c 5
1797	a 22	b 12	c 5
1798	a 23	b 12	c 5
1799	a 24	b 12	c 5
1800	a 25	b 12	c 5
1801	a 1	b 13	c 5
1802	a 2	b 13	c 5
1803	a 3	b 13	c 5
1804	a 4	b 13	c 5
1805	a 5	b 13	c 5
1806	a 6	b 13	c 5
1807	a 7	b 13	c 5
1808	a 8	b 13	c 5
1809	a 9	b 13	c 5
1810	a 10	b 13	c 5
1811	a 11	b 13	c 5
1812	a 12	b 13	c 5
1813	a 13	b 13	c 5
1814	a 14	b 13	c 5
1815	a 15	b 13	c 5
1816	a 16	b 13	c 5
1817	a 17	b 13	c 5
1818	a 18	b 13	c 5
1819	a 19	b 13	c 5
1820	a 20	b 13	c 5
1821	a 21	b 13	c 5
1822	a 22	b 13	c 5
1823	a 23	b 13	c 5
1824	a 24	b 13	c 5
1825	a 25	b 13	c 5
1826	a 1	b 14	c 5
1827	a 2	b 14	c 5
1828	a 3	b 14	c 5
1829	a 4	b 14	c 5
1830	a 5	b 14	c 5
1831	a 6	b 14	c 5
1832	a 7	b 14	c 5
1833	a 8	b 14	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1834	a 9	b 14	c 5
1835	a 10	b 14	c 5
1836	a 11	b 14	c 5
1837	a 12	b 14	c 5
1838	a 13	b 14	c 5
1839	a 14	b 14	c 5
1840	a 15	b 14	c 5
1841	a 16	b 14	c 5
1842	a 17	b 14	c 5
1843	a 18	b 14	c 5
1844	a 19	b 14	c 5
1845	a 20	b 14	c 5
1846	a 21	b 14	c 5
1847	a 22	b 14	c 5
1848	a 23	b 14	c 5
1849	a 24	b 14	c 5
1850	a 25	b 14	c 5
1851	a 1	b 15	c 5
1852	a 2	b 15	c 5
1853	a 3	b 15	c 5
1854	a 4	b 15	c 5
1855	a 5	b 15	c 5
1856	a 6	b 15	c 5
1857	a 7	b 15	c 5
1858	a 8	b 15	c 5
1859	a 9	b 15	c 5
1860	a 10	b 15	c 5
1861	a 11	b 15	c 5
1862	a 12	b 15	c 5
1863	a 13	b 15	c 5
1864	a 14	b 15	c 5
1865	a 15	b 15	c 5
1866	a 16	b 15	c 5
1867	a 17	b 15	c 5
1868	a 18	b 15	c 5
1869	a 19	b 15	c 5
1870	a 20	b 15	c 5
1871	a 21	b 15	c 5
1872	a 22	b 15	c 5
1873	a 23	b 15	c 5
1874	a 24	b 15	c 5
1875	a 25	b 15	c 5
1876	a 1	b 1	c 6
1877	a 2	b 1	c 6
1878	a 3	b 1	c 6
1879	a 4	b 1	c 6
1880	a 5	b 1	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
1881	a 6	b 1	c 6
1882	a 7	b 1	c 6
1883	a 8	b 1	c 6
1884	a 9	b 1	c 6
1885	a 10	b 1	c 6
1886	a 11	b 1	c 6
1887	a 12	b 1	c 6
1888	a 13	b 1	c 6
1889	a 14	b 1	c 6
1890	a 15	b 1	c 6
1891	a 16	b 1	c 6
1892	a 17	b 1	c 6
1893	a 18	b 1	c 6
1894	a 19	b 1	c 6
1895	a 20	b 1	c 6
1896	a 21	b 1	c 6
1897	a 22	b 1	c 6
1898	a 23	b 1	c 6
1899	a 24	b 1	c 6
1900	a 25	b 1	c 6
1901	a 1	b 2	c 6
1902	a 2	b 2	c 6
1903	a 3	b 2	c 6
1904	a 4	b 2	c 6
1905	a 5	b 2	c 6
1906	a 6	b 2	c 6
1907	a 7	b 2	c 6
1908	a 8	b 2	c 6
1909	a 9	b 2	c 6
1910	a 10	b 2	c 6
1911	a 11	b 2	c 6
1912	a 12	b 2	c 6
1913	a 13	b 2	c 6
1914	a 14	b 2	c 6
1915	a 15	b 2	c 6
1916	a 16	b 2	c 6
1917	a 17	b 2	c 6
1918	a 18	b 2	c 6
1919	a 19	b 2	c 6
1920	a 20	b 2	c 6
1921	a 21	b 2	c 6
1922	a 22	b 2	c 6
1923	a 23	b 2	c 6
1924	a 24	b 2	c 6
1925	a 25	b 2	c 6
1926	a 1	b 3	c 6
1927	a 2	b 3	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
1928	a 3	b 3	c 6
1929	a 4	b 3	c 6
1930	a 5	b 3	c 6
1931	a 6	b 3	c 6
1932	a 7	b 3	c 6
1933	a 8	b 3	c 6
1934	a 9	b 3	c 6
1935	a 10	b 3	c 6
1936	a 11	b 3	c 6
1937	a 12	b 3	c 6
1938	a 13	b 3	c 6
1939	a 14	b 3	c 6
1940	a 15	b 3	c 6
1941	a 16	b 3	c 6
1942	a 17	b 3	c 6
1943	a 18	b 3	c 6
1944	a 19	b 3	c 6
1945	a 20	b 3	c 6
1946	a 21	b 3	c 6
1947	a 22	b 3	c 6
1948	a 23	b 3	c 6
1949	a 24	b 3	c 6
1950	a 25	b 3	c 6
1951	a 1	b 4	c 6
1952	a 2	b 4	c 6
1953	a 3	b 4	c 6
1954	a 4	b 4	c 6
1955	a 5	b 4	c 6
1956	a 6	b 4	c 6
1957	a 7	b 4	c 6
1958	a 8	b 4	c 6
1959	a 9	b 4	c 6
1960	a 10	b 4	c 6
1961	a 11	b 4	c 6
1962	a 12	b 4	c 6
1963	a 13	b 4	c 6
1964	a 14	b 4	c 6
1965	a 15	b 4	c 6
1966	a 16	b 4	c 6
1967	a 17	b 4	c 6
1968	a 18	b 4	c 6
1969	a 19	b 4	c 6
1970	a 20	b 4	c 6
1971	a 21	b 4	c 6
1972	a 22	b 4	c 6
1973	a 23	b 4	c 6
1974	a 24	b 4	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
1975	a 25	b 4	c 6
1976	a 1	b 5	c 6
1977	a 2	b 5	c 6
1978	a 3	b 5	c 6
1979	a 4	b 5	c 6
1980	a 5	b 5	c 6
1981	a 6	b 5	c 6
1982	a 7	b 5	c 6
1983	a 8	b 5	c 6
1984	a 9	b 5	c 6
1985	a 10	b 5	c 6
1986	a 11	b 5	c 6
1987	a 12	b 5	c 6
1988	a 13	b 5	c 6
1989	a 14	b 5	c 6
1990	a 15	b 5	c 6
1991	a 16	b 5	c 6
1992	a 17	b 5	c 6
1993	a 18	b 5	c 6
1994	a 19	b 5	c 6
1995	a 20	b 5	c 6
1996	a 21	b 5	c 6
1997	a 22	b 5	c 6
1998	a 23	b 5	c 6
1999	a 24	b 5	c 6
2000	a 25	b 5	c 6
2001	a 1	b 6	c 6
2002	a 2	b 6	c 6
2003	a 3	b 6	c 6
2004	a 4	b 6	c 6
2005	a 5	b 6	c 6
2006	a 6	b 6	c 6
2007	a 7	b 6	c 6
2008	a 8	b 6	c 6
2009	a 9	b 6	c 6
2010	a 10	b 6	c 6
2011	a 11	b 6	c 6
2012	a 12	b 6	c 6
2013	a 13	b 6	c 6
2014	a 14	b 6	c 6
2015	a 15	b 6	c 6
2016	a 16	b 6	c 6
2017	a 17	b 6	c 6
2018	a 18	b 6	c 6
2019	a 19	b 6	c 6
2020	a 20	b 6	c 6
2021	a 21	b 6	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2022	a 22	b 6	c 6
2023	a 23	b 6	c 6
2024	a 24	b 6	c 6
2025	a 25	b 6	c 6
2026	a 1	b 7	c 6
2027	a 2	b 7	c 6
2028	a 3	b 7	c 6
2029	a 4	b 7	c 6
2030	a 5	b 7	c 6
2031	a 6	b 7	c 6
2032	a 7	b 7	c 6
2033	a 8	b 7	c 6
2034	a 9	b 7	c 6
2035	a 10	b 7	c 6
2036	a 11	b 7	c 6
2037	a 12	b 7	c 6
2038	a 13	b 7	c 6
2039	a 14	b 7	c 6
2040	a 15	b 7	c 6
2041	a 16	b 7	c 6
2042	a 17	b 7	c 6
2043	a 18	b 7	c 6
2044	a 19	b 7	c 6
2045	a 20	b 7	c 6
2046	a 21	b 7	c 6
2047	a 22	b 7	c 6
2048	a 23	b 7	c 6
2049	a 24	b 7	c 6
2050	a 25	b 7	c 6
2051	a 1	b 8	c 6
2052	a 2	b 8	c 6
2053	a 3	b 8	c 6
2054	a 4	b 8	c 6
2055	a 5	b 8	c 6
2056	a 6	b 8	c 6
2057	a 7	b 8	c 6
2058	a 8	b 8	c 6
2059	a 9	b 8	c 6
2060	a 10	b 8	c 6
2061	a 11	b 8	c 6
2062	a 12	b 8	c 6
2063	a 13	b 8	c 6
2064	a 14	b 8	c 6
2065	a 15	b 8	c 6
2066	a 16	b 8	c 6
2067	a 17	b 8	c 6
2068	a 18	b 8	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2069	a 19	b 8	c 6
2070	a 20	b 8	c 6
2071	a 21	b 8	c 6
2072	a 22	b 8	c 6
2073	a 23	b 8	c 6
2074	a 24	b 8	c 6
2075	a 25	b 8	c 6
2076	a 1	b 9	c 6
2077	a 2	b 9	c 6
2078	a 3	b 9	c 6
2079	a 4	b 9	c 6
2080	a 5	b 9	c 6
2081	a 6	b 9	c 6
2082	a 7	b 9	c 6
2083	a 8	b 9	c 6
2084	a 9	b 9	c 6
2085	a 10	b 9	c 6
2086	a 11	b 9	c 6
2087	a 12	b 9	c 6
2088	a 13	b 9	c 6
2089	a 14	b 9	c 6
2090	a 15	b 9	c 6
2091	a 16	b 9	c 6
2092	a 17	b 9	c 6
2093	a 18	b 9	c 6
2094	a 19	b 9	c 6
2095	a 20	b 9	c 6
2096	a 21	b 9	c 6
2097	a 22	b 9	c 6
2098	a 23	b 9	c 6
2099	a 24	b 9	c 6
2100	a 25	b 9	c 6
2101	a 1	b 10	c 6
2102	a 2	b 10	c 6
2103	a 3	b 10	c 6
2104	a 4	b 10	c 6
2105	a 5	b 10	c 6
2106	a 6	b 10	c 6
2107	a 7	b 10	c 6
2108	a 8	b 10	c 6
2109	a 9	b 10	c 6
2110	a 10	b 10	c 6
2111	a 11	b 10	c 6
2112	a 12	b 10	c 6
2113	a 13	b 10	c 6
2114	a 14	b 10	c 6
2115	a 15	b 10	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2116	a 16	b 10	c 6
2117	a 17	b 10	c 6
2118	a 18	b 10	c 6
2119	a 19	b 10	c 6
2120	a 20	b 10	c 6
2121	a 21	b 10	c 6
2122	a 22	b 10	c 6
2123	a 23	b 10	c 6
2124	a 24	b 10	c 6
2125	a 25	b 10	c 6
2126	a 1	b 11	c 6
2127	a 2	b 11	c 6
2128	a 3	b 11	c 6
2129	a 4	b 11	c 6
2130	a 5	b 11	c 6
2131	a 6	b 11	c 6
2132	a 7	b 11	c 6
2133	a 8	b 11	c 6
2134	a 9	b 11	c 6
2135	a 10	b 11	c 6
2136	a 11	b 11	c 6
2137	a 12	b 11	c 6
2138	a 13	b 11	c 6
2139	a 14	b 11	c 6
2140	a 15	b 11	c 6
2141	a 16	b 11	c 6
2142	a 17	b 11	c 6
2143	a 18	b 11	c 6
2144	a 19	b 11	c 6
2145	a 20	b 11	c 6
2146	a 21	b 11	c 6
2147	a 22	b 11	c 6
2148	a 23	b 11	c 6
2149	a 24	b 11	c 6
2150	a 25	b 11	c 6
2151	a 1	b 12	c 6
2152	a 2	b 12	c 6
2153	a 3	b 12	c 6
2154	a 4	b 12	c 6
2155	a 5	b 12	c 6
2156	a 6	b 12	c 6
2157	a 7	b 12	c 6
2158	a 8	b 12	c 6
2159	a 9	b 12	c 6
2160	a 10	b 12	c 6
2161	a 11	b 12	c 6
2162	a 12	b 12	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2163	a 13	b 12	c 6
2164	a 14	b 12	c 6
2165	a 15	b 12	c 6
2166	a 16	b 12	c 6
2167	a 17	b 12	c 6
2168	a 18	b 12	c 6
2169	a 19	b 12	c 6
2170	a 20	b 12	c 6
2171	a 21	b 12	c 6
2172	a 22	b 12	c 6
2173	a 23	b 12	c 6
2174	a 24	b 12	c 6
2175	a 25	b 12	c 6
2176	a 1	b 13	c 6
2177	a 2	b 13	c 6
2178	a 3	b 13	c 6
2179	a 4	b 13	c 6
2180	a 5	b 13	c 6
2181	a 6	b 13	c 6
2182	a 7	b 13	c 6
2183	a 8	b 13	c 6
2184	a 9	b 13	c 6
2185	a 10	b 13	c 6
2186	a 11	b 13	c 6
2187	a 12	b 13	c 6
2188	a 13	b 13	c 6
2189	a 14	b 13	c 6
2190	a 15	b 13	c 6
2191	a 16	b 13	c 6
2192	a 17	b 13	c 6
2193	a 18	b 13	c 6
2194	a 19	b 13	c 6
2195	a 20	b 13	c 6
2196	a 21	b 13	c 6
2197	a 22	b 13	c 6
2198	a 23	b 13	c 6
2199	a 24	b 13	c 6
2200	a 25	b 13	c 6
2201	a 1	b 14	c 6
2202	a 2	b 14	c 6
2203	a 3	b 14	c 6
2204	a 4	b 14	c 6
2205	a 5	b 14	c 6
2206	a 6	b 14	c 6
2207	a 7	b 14	c 6
2208	a 8	b 14	c 6
2209	a 9	b 14	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2210	a 10	b 14	c 6
2211	a 11	b 14	c 6
2212	a 12	b 14	c 6
2213	a 13	b 14	c 6
2214	a 14	b 14	c 6
2215	a 15	b 14	c 6
2216	a 16	b 14	c 6
2217	a 17	b 14	c 6
2218	a 18	b 14	c 6
2219	a 19	b 14	c 6
2220	a 20	b 14	c 6
2221	a 21	b 14	c 6
2222	a 22	b 14	c 6
2223	a 23	b 14	c 6
2224	a 24	b 14	c 6
2225	a 25	b 14	c 6
2226	a 1	b 15	c 6
2227	a 2	b 15	c 6
2228	a 3	b 15	c 6
2229	a 4	b 15	c 6
2230	a 5	b 15	c 6
2231	a 6	b 15	c 6
2232	a 7	b 15	c 6
2233	a 8	b 15	c 6
2234	a 9	b 15	c 6
2235	a 10	b 15	c 6
2236	a 11	b 15	c 6
2237	a 12	b 15	c 6
2238	a 13	b 15	c 6
2239	a 14	b 15	c 6
2240	a 15	b 15	c 6
2241	a 16	b 15	c 6
2242	a 17	b 15	c 6
2243	a 18	b 15	c 6
2244	a 19	b 15	c 6
2245	a 20	b 15	c 6
2246	a 21	b 15	c 6
2247	a 22	b 15	c 6
2248	a 23	b 15	c 6
2249	a 24	b 15	c 6
2250	a 25	b 15	c 6
2251	a 1	b 1	c 7
2252	a 2	b 1	c 7
2253	a 3	b 1	c 7
2254	a 4	b 1	c 7
2255	a 5	b 1	c 7
2256	a 6	b 1	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2257	a 7	b 1	c 7
2258	a 8	b 1	c 7
2259	a 9	b 1	c 7
2260	a 10	b 1	c 7
2261	a 11	b 1	c 7
2262	a 12	b 1	c 7
2263	a 13	b 1	c 7
2264	a 14	b 1	c 7
2265	a 15	b 1	c 7
2266	a 16	b 1	c 7
2267	a 17	b 1	c 7
2268	a 18	b 1	c 7
2269	a 19	b 1	c 7
2270	a 20	b 1	c 7
2271	a 21	b 1	c 7
2272	a 22	b 1	c 7
2273	a 23	b 1	c 7
2274	a 24	b 1	c 7
2275	a 25	b 1	c 7
2276	a 1	b 2	c 7
2277	a 2	b 2	c 7
2278	a 3	b 2	c 7
2279	a 4	b 2	c 7
2280	a 5	b 2	c 7
2281	a 6	b 2	c 7
2282	a 7	b 2	c 7
2283	a 8	b 2	c 7
2284	a 9	b 2	c 7
2285	a 10	b 2	c 7
2286	a 11	b 2	c 7
2287	a 12	b 2	c 7
2288	a 13	b 2	c 7
2289	a 14	b 2	c 7
2290	a 15	b 2	c 7
2291	a 16	b 2	c 7
2292	a 17	b 2	c 7
2293	a 18	b 2	c 7
2294	a 19	b 2	c 7
2295	a 20	b 2	c 7
2296	a 21	b 2	c 7
2297	a 22	b 2	c 7
2298	a 23	b 2	c 7
2299	a 24	b 2	c 7
2300	a 25	b 2	c 7
2301	a 1	b 3	c 7
2302	a 2	b 3	c 7
2303	a 3	b 3	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2304	a 4	b 3	c 7
2305	a 5	b 3	c 7
2306	a 6	b 3	c 7
2307	a 7	b 3	c 7
2308	a 8	b 3	c 7
2309	a 9	b 3	c 7
2310	a 10	b 3	c 7
2311	a 11	b 3	c 7
2312	a 12	b 3	c 7
2313	a 13	b 3	c 7
2314	a 14	b 3	c 7
2315	a 15	b 3	c 7
2316	a 16	b 3	c 7
2317	a 17	b 3	c 7
2318	a 18	b 3	c 7
2319	a 19	b 3	c 7
2320	a 20	b 3	c 7
2321	a 21	b 3	c 7
2322	a 22	b 3	c 7
2323	a 23	b 3	c 7
2324	a 24	b 3	c 7
2325	a 25	b 3	c 7
2326	a 1	b 4	c 7
2327	a 2	b 4	c 7
2328	a 3	b 4	c 7
2329	a 4	b 4	c 7
2330	a 5	b 4	c 7
2331	a 6	b 4	c 7
2332	a 7	b 4	c 7
2333	a 8	b 4	c 7
2334	a 9	b 4	c 7
2335	a 10	b 4	c 7
2336	a 11	b 4	c 7
2337	a 12	b 4	c 7
2338	a 13	b 4	c 7
2339	a 14	b 4	c 7
2340	a 15	b 4	c 7
2341	a 16	b 4	c 7
2342	a 17	b 4	c 7
2343	a 18	b 4	c 7
2344	a 19	b 4	c 7
2345	a 20	b 4	c 7
2346	a 21	b 4	c 7
2347	a 22	b 4	c 7
2348	a 23	b 4	c 7
2349	a 24	b 4	c 7
2350	a 25	b 4	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2351	a 1	b 5	c 7
2352	a 2	b 5	c 7
2353	a 3	b 5	c 7
2354	a 4	b 5	c 7
2355	a 5	b 5	c 7
2356	a 6	b 5	c 7
2357	a 7	b 5	c 7
2358	a 8	b 5	c 7
2359	a 9	b 5	c 7
2360	a 10	b 5	c 7
2361	a 11	b 5	c 7
2362	a 12	b 5	c 7
2363	a 13	b 5	c 7
2364	a 14	b 5	c 7
2365	a 15	b 5	c 7
2366	a 16	b 5	c 7
2367	a 17	b 5	c 7
2368	a 18	b 5	c 7
2369	a 19	b 5	c 7
2370	a 20	b 5	c 7
2371	a 21	b 5	c 7
2372	a 22	b 5	c 7
2373	a 23	b 5	c 7
2374	a 24	b 5	c 7
2375	a 25	b 5	c 7
2376	a 1	b 6	c 7
2377	a 2	b 6	c 7
2378	a 3	b 6	c 7
2379	a 4	b 6	c 7
2380	a 5	b 6	c 7
2381	a 6	b 6	c 7
2382	a 7	b 6	c 7
2383	a 8	b 6	c 7
2384	a 9	b 6	c 7
2385	a 10	b 6	c 7
2386	a 11	b 6	c 7
2387	a 12	b 6	c 7
2388	a 13	b 6	c 7
2389	a 14	b 6	c 7
2390	a 15	b 6	c 7
2391	a 16	b 6	c 7
2392	a 17	b 6	c 7
2393	a 18	b 6	c 7
2394	a 19	b 6	c 7
2395	a 20	b 6	c 7
2396	a 21	b 6	c 7
2397	a 22	b 6	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2398	a 23	b 6	c 7
2399	a 24	b 6	c 7
2400	a 25	b 6	c 7
2401	a 1	b 7	c 7
2402	a 2	b 7	c 7
2403	a 3	b 7	c 7
2404	a 4	b 7	c 7
2405	a 5	b 7	c 7
2406	a 6	b 7	c 7
2407	a 7	b 7	c 7
2408	a 8	b 7	c 7
2409	a 9	b 7	c 7
2410	a 10	b 7	c 7
2411	a 11	b 7	c 7
2412	a 12	b 7	c 7
2413	a 13	b 7	c 7
2414	a 14	b 7	c 7
2415	a 15	b 7	c 7
2416	a 16	b 7	c 7
2417	a 17	b 7	c 7
2418	a 18	b 7	c 7
2419	a 19	b 7	c 7
2420	a 20	b 7	c 7
2421	a 21	b 7	c 7
2422	a 22	b 7	c 7
2423	a 23	b 7	c 7
2424	a 24	b 7	c 7
2425	a 25	b 7	c 7
2426	a 1	b 8	c 7
2427	a 2	b 8	c 7
2428	a 3	b 8	c 7
2429	a 4	b 8	c 7
2430	a 5	b 8	c 7
2431	a 6	b 8	c 7
2432	a 7	b 8	c 7
2433	a 8	b 8	c 7
2434	a 9	b 8	c 7
2435	a 10	b 8	c 7
2436	a 11	b 8	c 7
2437	a 12	b 8	c 7
2438	a 13	b 8	c 7
2439	a 14	b 8	c 7
2440	a 15	b 8	c 7
2441	a 16	b 8	c 7
2442	a 17	b 8	c 7
2443	a 18	b 8	c 7
2444	a 19	b 8	c 7

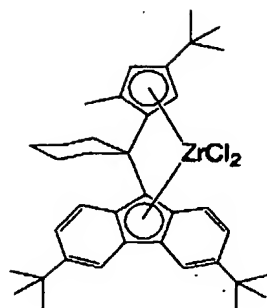
No.	Cp	Bridge	Flu
2445	a 20	b 8	c 7
2446	a 21	b 8	c 7
2447	a 22	b 8	c 7
2448	a 23	b 8	c 7
2449	a 24	b 8	c 7
2450	a 25	b 8	c 7
2451	a 1	b 9	c 7
2452	a 2	b 9	c 7
2453	a 3	b 9	c 7
2454	a 4	b 9	c 7
2455	a 5	b 9	c 7
2456	a 6	b 9	c 7
2457	a 7	b 9	c 7
2458	a 8	b 9	c 7
2459	a 9	b 9	c 7
2460	a 10	b 9	c 7
2461	a 11	b 9	c 7
2462	a 12	b 9	c 7
2463	a 13	b 9	c 7
2464	a 14	b 9	c 7
2465	a 15	b 9	c 7
2466	a 16	b 9	c 7
2467	a 17	b 9	c 7
2468	a 18	b 9	c 7
2469	a 19	b 9	c 7
2470	a 20	b 9	c 7
2471	a 21	b 9	c 7
2472	a 22	b 9	c 7
2473	a 23	b 9	c 7
2474	a 24	b 9	c 7
2475	a 25	b 9	c 7
2476	a 1	b 10	c 7
2477	a 2	b 10	c 7
2478	a 3	b 10	c 7
2479	a 4	b 10	c 7
2480	a 5	b 10	c 7
2481	a 6	b 10	c 7
2482	a 7	b 10	c 7
2483	a 8	b 10	c 7
2484	a 9	b 10	c 7
2485	a 10	b 10	c 7
2486	a 11	b 10	c 7
2487	a 12	b 10	c 7
2488	a 13	b 10	c 7
2489	a 14	b 10	c 7
2490	a 15	b 10	c 7
2491	a 16	b 10	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2492	a 17	b 10	c 7
2493	a 18	b 10	c 7
2494	a 19	b 10	c 7
2495	a 20	b 10	c 7
2496	a 21	b 10	c 7
2497	a 22	b 10	c 7
2498	a 23	b 10	c 7
2499	a 24	b 10	c 7
2500	a 25	b 10	c 7
2501	a 1	b 11	c 7
2502	a 2	b 11	c 7
2503	a 3	b 11	c 7
2504	a 4	b 11	c 7
2505	a 5	b 11	c 7
2506	a 6	b 11	c 7
2507	a 7	b 11	c 7
2508	a 8	b 11	c 7
2509	a 9	b 11	c 7
2510	a 10	b 11	c 7
2511	a 11	b 11	c 7
2512	a 12	b 11	c 7
2513	a 13	b 11	c 7
2514	a 14	b 11	c 7
2515	a 15	b 11	c 7
2516	a 16	b 11	c 7
2517	a 17	b 11	c 7
2518	a 18	b 11	c 7
2519	a 19	b 11	c 7
2520	a 20	b 11	c 7
2521	a 21	b 11	c 7
2522	a 22	b 11	c 7
2523	a 23	b 11	c 7
2524	a 24	b 11	c 7
2525	a 25	b 11	c 7
2526	a 1	b 12	c 7
2527	a 2	b 12	c 7
2528	a 3	b 12	c 7
2529	a 4	b 12	c 7
2530	a 5	b 12	c 7
2531	a 6	b 12	c 7
2532	a 7	b 12	c 7
2533	a 8	b 12	c 7
2534	a 9	b 12	c 7
2535	a 10	b 12	c 7
2536	a 11	b 12	c 7
2537	a 12	b 12	c 7
2538	a 13	b 12	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2539	a 14	b 12	c 7
2540	a 15	b 12	c 7
2541	a 16	b 12	c 7
2542	a 17	b 12	c 7
2543	a 18	b 12	c 7
2544	a 19	b 12	c 7
2545	a 20	b 12	c 7
2546	a 21	b 12	c 7
2547	a 22	b 12	c 7
2548	a 23	b 12	c 7
2549	a 24	b 12	c 7
2550	a 25	b 12	c 7
2551	a 1	b 13	c 7
2552	a 2	b 13	c 7
2553	a 3	b 13	c 7
2554	a 4	b 13	c 7
2555	a 5	b 13	c 7
2556	a 6	b 13	c 7
2557	a 7	b 13	c 7
2558	a 8	b 13	c 7
2559	a 9	b 13	c 7
2560	a 10	b 13	c 7
2561	a 11	b 13	c 7
2562	a 12	b 13	c 7
2563	a 13	b 13	c 7
2564	a 14	b 13	c 7
2565	a 15	b 13	c 7
2566	a 16	b 13	c 7
2567	a 17	b 13	c 7
2568	a 18	b 13	c 7
2569	a 19	b 13	c 7
2570	a 20	b 13	c 7
2571	a 21	b 13	c 7
2572	a 22	b 13	c 7
2573	a 23	b 13	c 7
2574	a 24	b 13	c 7
2575	a 25	b 13	c 7
2576	a 1	b 14	c 7
2577	a 2	b 14	c 7
2578	a 3	b 14	c 7
2579	a 4	b 14	c 7
2580	a 5	b 14	c 7
2581	a 6	b 14	c 7
2582	a 7	b 14	c 7
2583	a 8	b 14	c 7
2584	a 9	b 14	c 7
2585	a 10	b 14	c 7

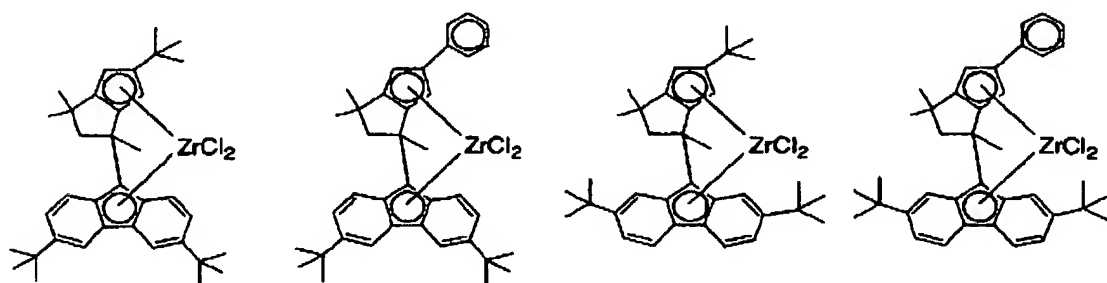
No.	Cp	Bridge	Flu
2586	a 11	b 14	c 7
2587	a 12	b 14	c 7
2588	a 13	b 14	c 7
2589	a 14	b 14	c 7
2590	a 15	b 14	c 7
2591	a 16	b 14	c 7
2592	a 17	b 14	c 7
2593	a 18	b 14	c 7
2594	a 19	b 14	c 7
2595	a 20	b 14	c 7
2596	a 21	b 14	c 7
2597	a 22	b 14	c 7
2598	a 23	b 14	c 7
2599	a 24	b 14	c 7
2600	a 25	b 14	c 7
2601	a 1	b 15	c 7
2602	a 2	b 15	c 7
2603	a 3	b 15	c 7
2604	a 4	b 15	c 7
2605	a 5	b 15	c 7
2606	a 6	b 15	c 7
2607	a 7	b 15	c 7
2608	a 8	b 15	c 7
2609	a 9	b 15	c 7
2610	a 10	b 15	c 7
2611	a 11	b 15	c 7
2612	a 12	b 15	c 7
2613	a 13	b 15	c 7
2614	a 14	b 15	c 7
2615	a 15	b 15	c 7
2616	a 16	b 15	c 7
2617	a 17	b 15	c 7
2618	a 18	b 15	c 7
2619	a 19	b 15	c 7
2620	a 20	b 15	c 7
2621	a 21	b 15	c 7
2622	a 22	b 15	c 7
2623	a 23	b 15	c 7
2624	a 24	b 15	c 7
2625	a 25	b 15	c 7

上記の表に従えば、No. 752のリガンド構造はa 2 - b 1 - c 3の組み合わせを意味し、金属部分のM_QがZrCl₂の場合は、下記のメタロセン化合物を例示したことになる。



MQ, の具体的な例示としては、 $ZrCl_2$ 、 $ZrBr_2$ 、 $ZrMe_2$ 、 $Zr(OTs)_2$ 、 $Zr(OMs)_2$ 、 $Zr(OTf)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $TiBr_2$ 、 $TiMe_2$ 、 $Ti(OTs)_2$ 、 $Ti(OMs)_2$ 、 $Ti(OTf)_2$ 、 $HfCl_2$ 、 $HfBr_2$ 、 $HfMe_2$ 、 $Hf(OTs)_2$ 、 $Hf(OMs)_2$ 、 $Hf(OTf)_2$ などが挙げられる。ここでTsはp-トルエンスルホニル基、Msはメタンスルホニル基、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基を示す。

さらに、Cp環の置換基と、架橋部の置換基が互いに結合して環を形成したメタロセン化合物として、例えば下記のような化合物が挙げられる。



上記一般式(1)または(2)で表される本発明に係るメタロセン化合物としては、以下のような化合物などが好ましく例示される。

一般式(1)で、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 $R^{1''}$ がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} が水素、 R^6 、 R^{12} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

一般式(1)で、 $R^{1'}$ 、 $R^{1''}$ がメチル、 R^3 が1-メチル-1-シクロヘキシル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{1'0}$ と $R^{1'1}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{1'0}$ と $R^{1'1}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が 1, 1-ジメチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が 1-エチル-1-メチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が 1, 1, 3-トリメチルブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が 1, 1-ジメチルブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、

R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} が水素、 R^6 、 R^{11} が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 R^3 、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 R^{13} がメチル、 R^{14} がフェニル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 R^{13} 、 R^{14} がエチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (2) で、 R^1 がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_6-$ であるメタロセン化合物。

一般式 (2) で、 R^1 がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_6-$ であ

るメタロセン化合物。

一般式(2)で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} が水素、 R^6 、 R^{11} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式(2)で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式(2)で、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。

一般式(2)で、 R^3 が1,1-ジメチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式(2)で、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。

一般式(1)で、 R^1 、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が

t e r t - ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 R^1 、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が t e r t - ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'0}$ 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

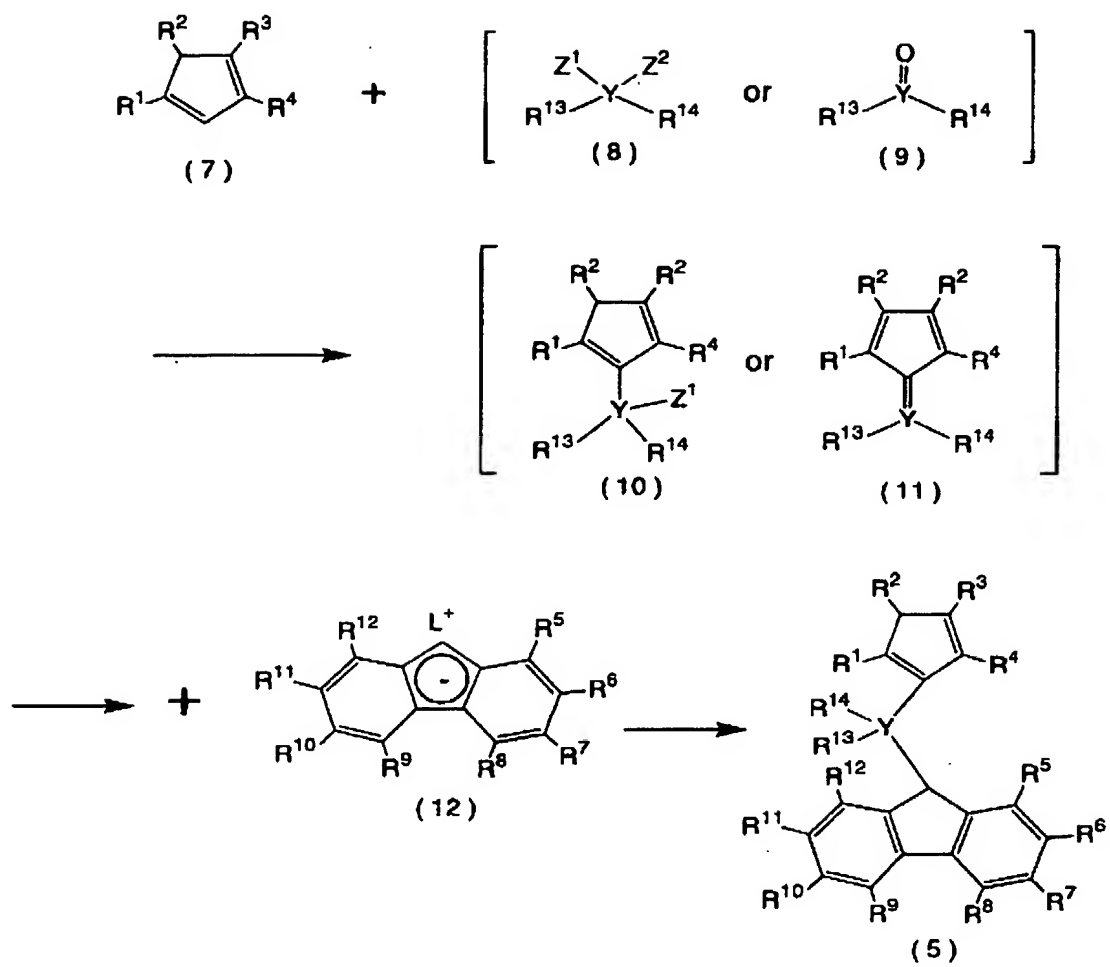
一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が t e r t - ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がフェニル、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が t e r t - ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

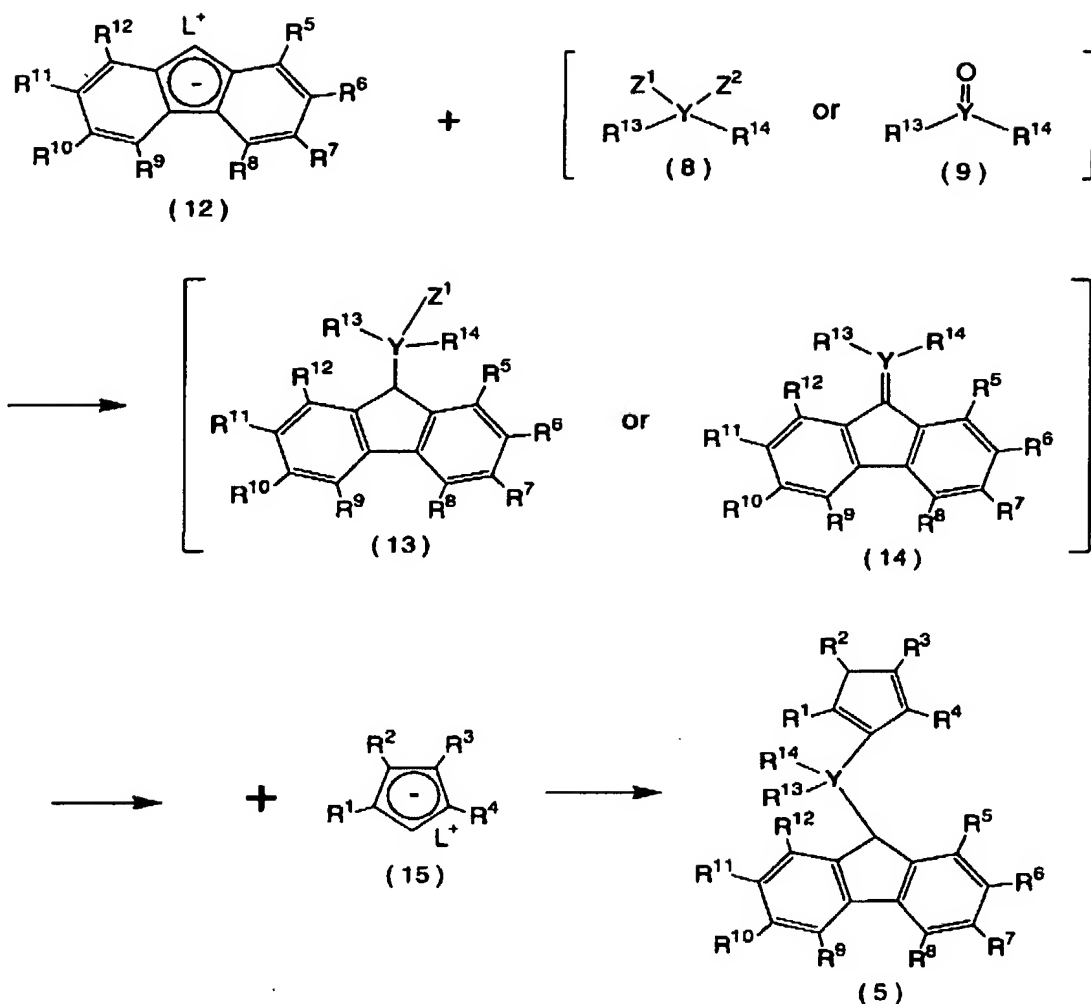
上記一般式 (1) または (2) で表される本発明に係るメタロセン化合物を製造する方法は、特に限定されないが、具体的には、例えば以下の方法で製造することができる。

まず一般式 (1) の配位子前駆体 (5) は、下記工程 [A] または工程 [B] で示すような方法で製造することができる。

[A]



[B]



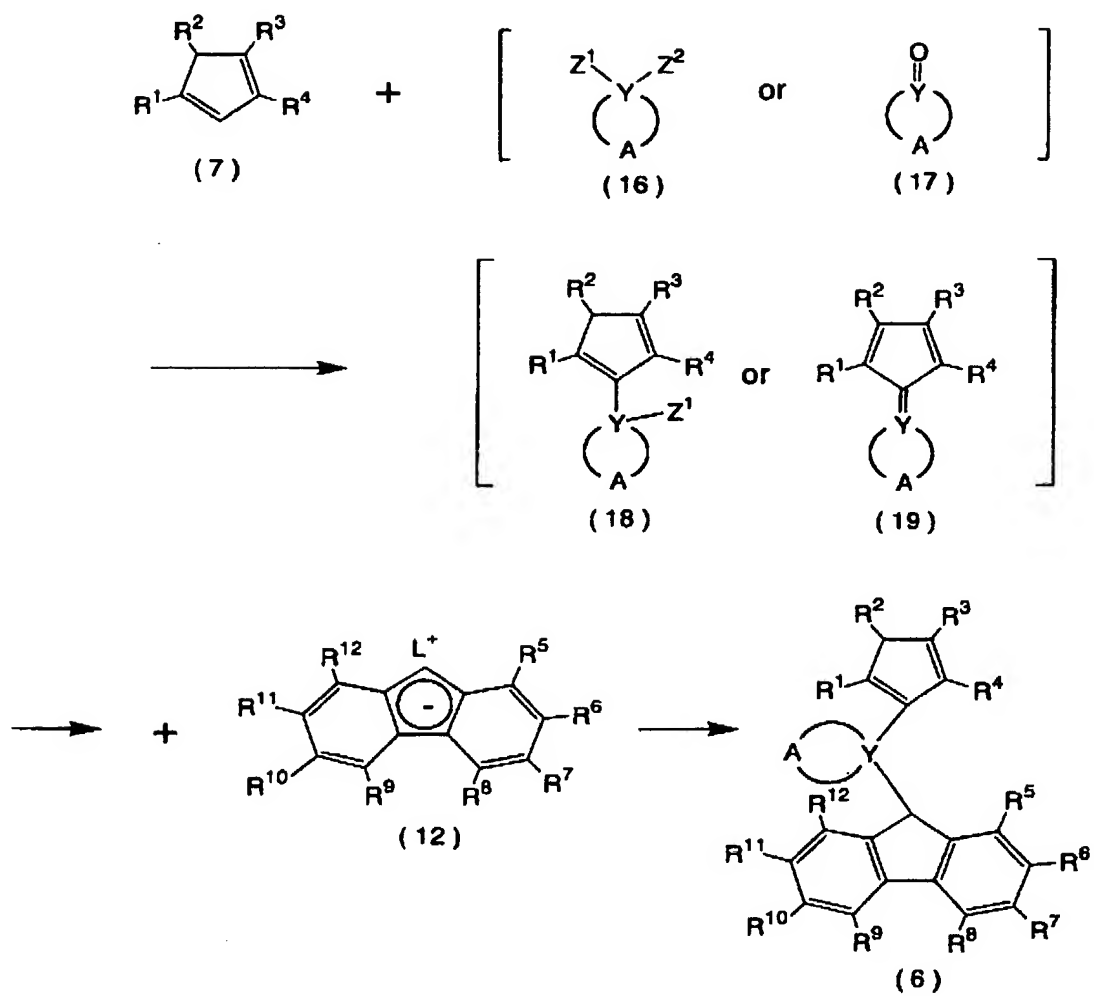
上記工程 [A] および工程「 B 」に示されている化合物において、 $R^1 \sim R^4$ および Y は、それぞれ上記一般式 (1) の $R^1 \sim R^4$ および Y と同義である。 L はアルカリ金属であり、 Z^1 および Z^2 は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲンまたはアニオン配位子である。

また、シクロペンタジエン (7)、前駆体化合物 (10) および配位子前駆体 (5) は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考えることができるが、それらのうちの一種のみ例示してある。これらはシクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。

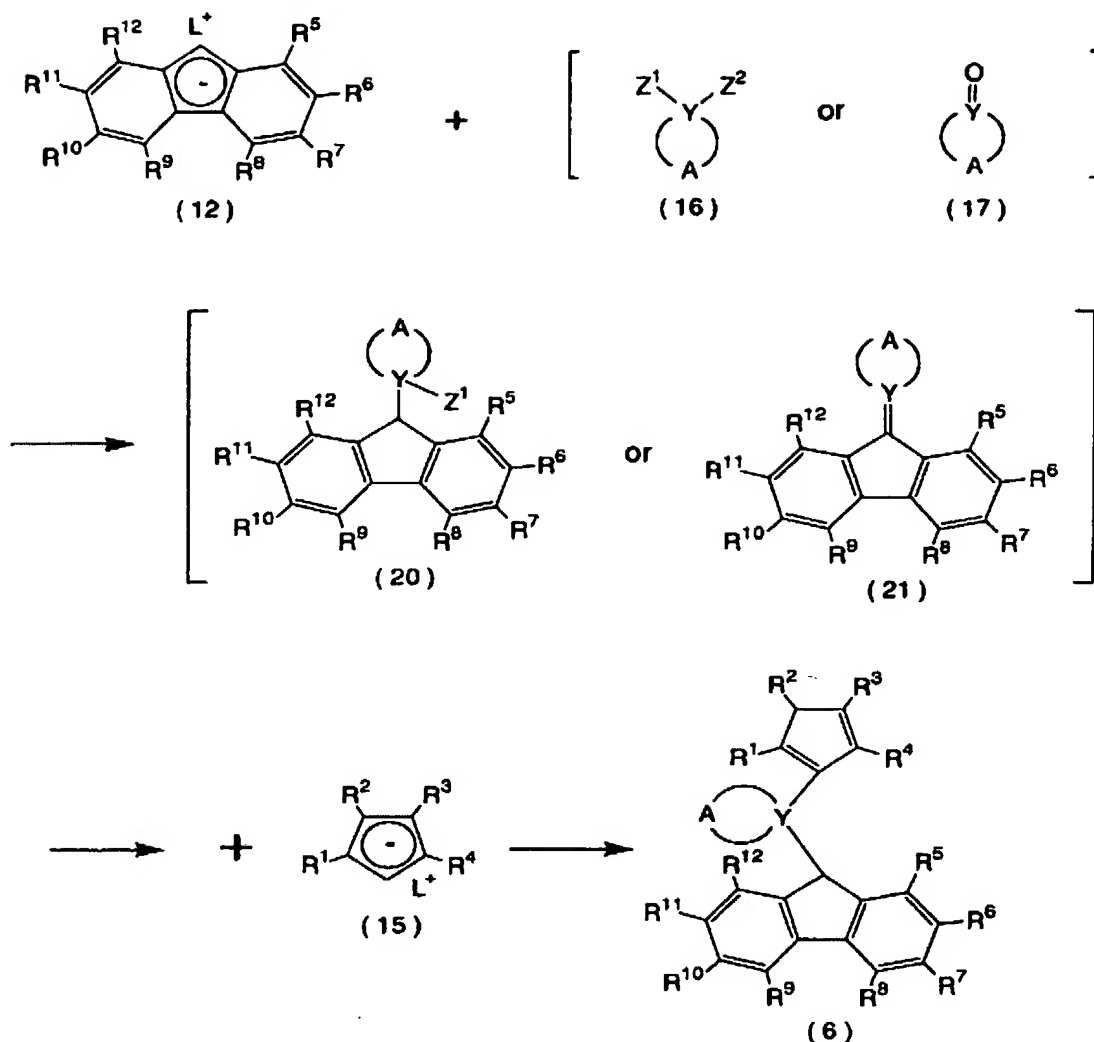
また、上記一般式 (2) で表されるメタロセン化合物の配位子前駆体 (6) は

、下記工程 [C] または工程 [D] に示すような方法で製造することができる。

[C]



[D]

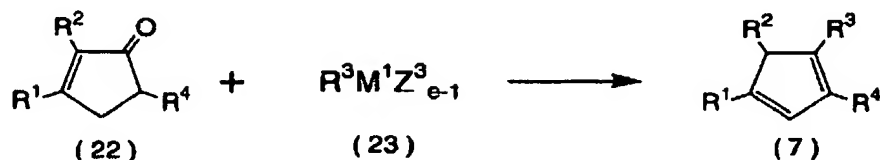


上記工程 [C] および工程 [D] に示されている化合物において、 $R^1 \sim R^{12}$ 、 Y および A は、それぞれ一般式 (2) の $R^1 \sim R^{12}$ 、 Y および A と同義である。 L はアルカリ金属であり、 Z^1 および Z^2 は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲンまたはアニオン配位子である。

また、シクロペンタジエン (7)、前駆体化合物 (1 8) および配位子前駆体 (6) は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考えることができるが、それらのうちの一種のみ例示してある。これらはシクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。

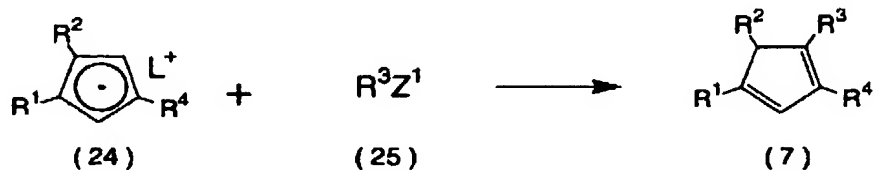
さらに上記一般式 (1) または (2) で表されるメタロセン化合物の共通の前駆体であるシクロペンタジエン (7) は、例えば下記工程 [E] または工程 [F] のような方法で製造することができる。

[E]



上記工程 [E] に示されている化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ上記一般式 (1) または (2) の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 と同義であり、 M' はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。 Z^3 は R^3 と同一であるか、またはハロゲンまたはアニオン配位子である。また e は M' の価数である。

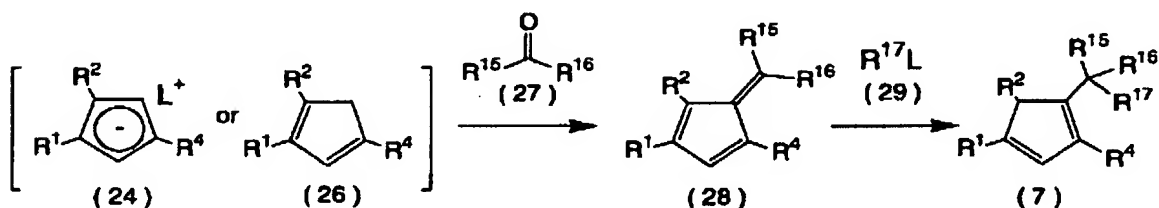
[F]



上記工程 [F] に示される化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ上記一般式 (1) または (2) の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 と同義であり、 L はアルカリ金属、 Z^1 はハロゲンまたはアニオン配位子である。

さらに R^3 が C R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} で表される置換基の場合には、下記工程 [G] のような方法によってもシクロペンタジエン (7) を製造することができる。

[G]



上記工程 [G] において、 R^1 、 R^2 および R^4 は、それぞれ上記一般式 (1) または (2) における R^1 、 R^2 および R^4 と同一であり、 R^{15} 、 R^{16} お

よび R^1 は水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 L はアルカリ金属である。

上記工程 [E] ~ [G] で示すの方法においては、置換基 R^1 の導入方法を例示してあるが、 R^1 、 R^2 および R^4 についても、同様の方法により導入することが可能である。

上記工程 [A] ~ [G] の反応に用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウムが挙げられる。また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、*tert*-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基などが挙げられる。

次に、上記一般式 (5) または (6) で表される配位子前駆体からメタロセン化合物を製造する例を以下に示す。

まず上記工程 [A]、工程 [B]、工程 [C] または工程 [D] の反応で得られた一般式 (5) または (6) で表される配位子前駆体を、有機溶媒中でアルカリ金属、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と、反応温度が -80°C ~ 200°C の範囲で接触させることで、ジアルカリ金属塩とする。

上記反応で用いられる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族炭化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；THF（テトラヒドロフラン）、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

また上記反応で用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、水素化アルカリ金属としては、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどが挙げられ、有機アルカリ金属としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられる。

次に上記ジアルカリ金属塩を、下記一般式 (30)



(式中、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Zは互いに同一でも異なっているいてもよく、ハロゲン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、kは3～6の整数である。)

で表される化合物と、有機溶媒中で反応させることで、上記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を合成することができる。

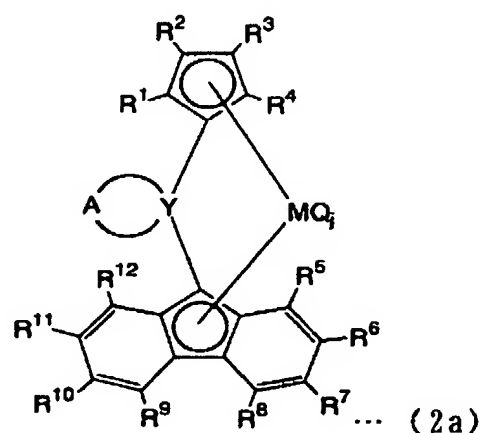
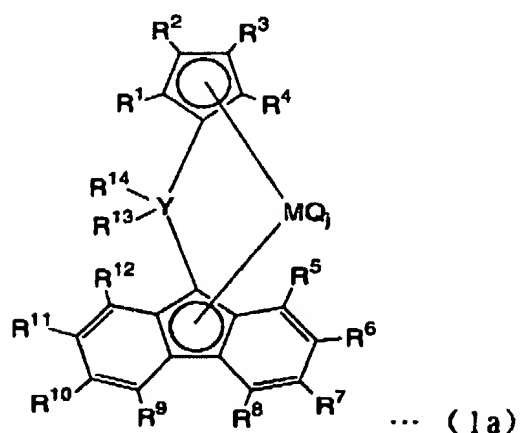
上記一般式(30)で表される化合物の好ましい具体的として、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物；四価のジルコニウムフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物；四価のハフニウムフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物、またはこれらのTHF、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類との錯体が挙げられる。

また、用いられる有機溶媒としては前記と同様のものが挙げられる。該ジアルカリ金属塩と上記一般式(30)で表される化合物との反応は、好ましくは等モル反応で行い、前記の有機溶媒中で、反応温度が -80°C ～ 200°C の範囲で行うことができる。

反応で得られたメタロセン化合物は、抽出、再結晶、昇華などの方法により、単離・精製を行うことができる。

次に下記一般式(1a)または(2a)で表されるメタロセン化合物について説明する。

本発明の他の態様に係るメタロセン化合物は、下記一般式(1a)または(2a)で表される。



上記一般式(1a)または(2a)において、R³は上記一般式(1)または

(2) の R^3 と同義であり、 R^1 、 R^2 、 R^4 ないし $R^{1'4'}$ は、上記一般式 (1) または (2) の R^1 、 R^2 、 R^4 ないし $R^{1'4'}$ と同義であり、 A 、 Y 、 M 、 Q および j は、それぞれ上記一般式 (1) または (2) の A 、 Y 、 M 、 Q および j と同義である。但し、一般式 (1 a) の化合物であって R^3 が *tert*-ブチル基またはトリメリルシリル基であり、 $R^{1'3'}$ および $R^{1'4'}$ が同時にメチル基またはフェニル基である場合は、 R^6 および $R^{1'1'}$ は同時に水素原子でない。

なお、 R^3 は立体的に嵩高い置換基であることが好ましく、炭素原子数 4 以上の置換基であることがより好ましい。

以下に上記一般式 (1 a) または (2 a) で表される本発明に係るメタロセン化合物の具体例を示す。

まずメタロセン化合物の MQ_j (金属部分) を除いたリガンド構造の具体例を以下に示す。なお、 Cp (シクロペンタジエニル環部分)、 $Bridge$ (架橋部分)、 Flu (フルオレニル環部分) は、上記一般式 (1) または (2) で表されるメタロセン化合物の具体例の例示と同様である。

No.	Cp	Bridge	Flu
1	a 1	b 1	c 1
2	a 2	b 1	c 1
3	a 3	b 1	c 1
4	a 4	b 1	c 1
5	a 5	b 1	c 1
6	a 6	b 1	c 1
7	a 7	b 1	c 1
8	a 8	b 1	c 1
9	a 9	b 1	c 1
10	a 10	b 1	c 1
11	a 11	b 1	c 1
12	a 12	b 1	c 1
13	a 13	b 1	c 1
14	a 14	b 1	c 1
15	a 15	b 1	c 1
16	a 16	b 1	c 1
17	a 17	b 1	c 1
18	a 18	b 1	c 1
19	a 19	b 1	c 1
20	a 20	b 1	c 1
21	a 21	b 1	c 1
22	a 22	b 1	c 1
23	a 23	b 1	c 1
24	a 24	b 1	c 1
25	a 25	b 1	c 1
26	a 1	b 2	c 1
27	a 2	b 2	c 1
28	a 3	b 2	c 1
29	a 4	b 2	c 1
30	a 5	b 2	c 1
31	a 6	b 2	c 1
32	a 7	b 2	c 1
33	a 8	b 2	c 1
34	a 9	b 2	c 1
35	a 10	b 2	c 1
36	a 11	b 2	c 1
37	a 12	b 2	c 1
38	a 13	b 2	c 1
39	a 14	b 2	c 1
40	a 15	b 2	c 1
41	a 16	b 2	c 1
42	a 17	b 2	c 1
43	a 18	b 2	c 1
44	a 19	b 2	c 1
45	a 20	b 2	c 1
46	a 21	b 2	c 1
47	a 22	b 2	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
48	a 23	b 2	c 1
49	a 24	b 2	c 1
50	a 25	b 2	c 1
51	a 1	b 3	c 1
52	a 2	b 3	c 1
53	a 3	b 3	c 1
54	a 4	b 3	c 1
55	a 5	b 3	c 1
56	a 6	b 3	c 1
57	a 7	b 3	c 1
58	a 8	b 3	c 1
59	a 9	b 3	c 1
60	a 10	b 3	c 1
61	a 11	b 3	c 1
62	a 12	b 3	c 1
63	a 13	b 3	c 1
64	a 14	b 3	c 1
65	a 15	b 3	c 1
66	a 16	b 3	c 1
67	a 17	b 3	c 1
68	a 18	b 3	c 1
69	a 19	b 3	c 1
70	a 20	b 3	c 1
71	a 21	b 3	c 1
72	a 22	b 3	c 1
73	a 23	b 3	c 1
74	a 24	b 3	c 1
75	a 25	b 3	c 1
76	a 1	b 4	c 1
77	a 2	b 4	c 1
78	a 3	b 4	c 1
79	a 4	b 4	c 1
80	a 5	b 4	c 1
81	a 6	b 4	c 1
82	a 7	b 4	c 1
83	a 8	b 4	c 1
84	a 9	b 4	c 1
85	a 10	b 4	c 1
86	a 11	b 4	c 1
87	a 12	b 4	c 1
88	a 13	b 4	c 1
89	a 14	b 4	c 1
90	a 15	b 4	c 1
91	a 16	b 4	c 1
92	a 17	b 4	c 1
93	a 18	b 4	c 1
94	a 19	b 4	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
95	a 20	b 4	c 1
96	a 21	b 4	c 1
97	a 22	b 4	c 1
98	a 23	b 4	c 1
99	a 24	b 4	c 1
100	a 25	b 4	c 1
101	a 1	b 5	c 1
102	a 2	b 5	c 1
103	a 3	b 5	c 1
104	a 4	b 5	c 1
105	a 5	b 5	c 1
106	a 6	b 5	c 1
107	a 7	b 5	c 1
108	a 8	b 5	c 1
109	a 9	b 5	c 1
110	a 10	b 5	c 1
111	a 11	b 5	c 1
112	a 12	b 5	c 1
113	a 13	b 5	c 1
114	a 14	b 5	c 1
115	a 15	b 5	c 1
116	a 16	b 5	c 1
117	a 17	b 5	c 1
118	a 18	b 5	c 1
119	a 19	b 5	c 1
120	a 20	b 5	c 1
121	a 21	b 5	c 1
122	a 22	b 5	c 1
123	a 23	b 5	c 1
124	a 24	b 5	c 1
125	a 25	b 5	c 1
126	a 1	b 6	c 1
127	a 2	b 6	c 1
128	a 3	b 6	c 1
129	a 4	b 6	c 1
130	a 5	b 6	c 1
131	a 6	b 6	c 1
132	a 7	b 6	c 1
133	a 8	b 6	c 1
134	a 9	b 6	c 1
135	a 10	b 6	c 1
136	a 11	b 6	c 1
137	a 12	b 6	c 1
138	a 13	b 6	c 1
139	a 14	b 6	c 1
140	a 15	b 6	c 1
141	a 16	b 6	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
142	a 17	b 6	c 1
143	a 18	b 6	c 1
144	a 19	b 6	c 1
145	a 20	b 6	c 1
146	a 21	b 6	c 1
147	a 22	b 6	c 1
148	a 23	b 6	c 1
149	a 24	b 6	c 1
150	a 25	b 6	c 1
151	a 1	b 7	c 1
152	a 2	b 7	c 1
153	a 3	b 7	c 1
154	a 4	b 7	c 1
155	a 5	b 7	c 1
156	a 6	b 7	c 1
157	a 7	b 7	c 1
158	a 8	b 7	c 1
159	a 9	b 7	c 1
160	a 10	b 7	c 1
161	a 11	b 7	c 1
162	a 12	b 7	c 1
163	a 13	b 7	c 1
164	a 14	b 7	c 1
165	a 15	b 7	c 1
166	a 16	b 7	c 1
167	a 17	b 7	c 1
168	a 18	b 7	c 1
169	a 19	b 7	c 1
170	a 20	b 7	c 1
171	a 21	b 7	c 1
172	a 22	b 7	c 1
173	a 23	b 7	c 1
174	a 24	b 7	c 1
175	a 25	b 7	c 1
176	a 5	b 8	c 1
177	a 6	b 8	c 1
178	a 7	b 8	c 1
179	a 8	b 8	c 1
180	a 9	b 8	c 1
181	a 10	b 8	c 1
182	a 11	b 8	c 1
183	a 12	b 8	c 1
184	a 13	b 8	c 1
185	a 14	b 8	c 1
186	a 15	b 8	c 1
187	a 16	b 8	c 1
188	a 17	b 8	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
189	a 18	b 8	c 1
190	a 19	b 8	c 1
191	a 20	b 8	c 1
192	a 21	b 8	c 1
193	a 22	b 8	c 1
194	a 23	b 8	c 1
195	a 24	b 8	c 1
196	a 25	b 8	c 1
197	a 5	b 9	c 1
198	a 6	b 9	c 1
199	a 7	b 9	c 1
200	a 8	b 9	c 1
201	a 9	b 9	c 1
202	a 10	b 9	c 1
203	a 11	b 9	c 1
204	a 12	b 9	c 1
205	a 13	b 9	c 1
206	a 14	b 9	c 1
207	a 15	b 9	c 1
208	a 16	b 9	c 1
209	a 17	b 9	c 1
210	a 18	b 9	c 1
211	a 19	b 9	c 1
212	a 20	b 9	c 1
213	a 21	b 9	c 1
214	a 22	b 9	c 1
215	a 23	b 9	c 1
216	a 24	b 9	c 1
217	a 25	b 9	c 1
218	a 5	b 10	c 1
219	a 6	b 10	c 1
220	a 7	b 10	c 1
221	a 8	b 10	c 1
222	a 9	b 10	c 1
223	a 10	b 10	c 1
224	a 11	b 10	c 1
225	a 12	b 10	c 1
226	a 13	b 10	c 1
227	a 14	b 10	c 1
228	a 15	b 10	c 1
229	a 16	b 10	c 1
230	a 17	b 10	c 1
231	a 18	b 10	c 1
232	a 19	b 10	c 1
233	a 20	b 10	c 1
234	a 21	b 10	c 1
235	a 22	b 10	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
236	a 23	b 10	c 1
237	a 24	b 10	c 1
238	a 25	b 10	c 1
239	a 5	b 11	c 1
240	a 6	b 11	c 1
241	a 7	b 11	c 1
242	a 8	b 11	c 1
243	a 9	b 11	c 1
244	a 10	b 11	c 1
245	a 11	b 11	c 1
246	a 12	b 11	c 1
247	a 13	b 11	c 1
248	a 14	b 11	c 1
249	a 15	b 11	c 1
250	a 16	b 11	c 1
251	a 17	b 11	c 1
252	a 18	b 11	c 1
253	a 19	b 11	c 1
254	a 20	b 11	c 1
255	a 21	b 11	c 1
256	a 22	b 11	c 1
257	a 23	b 11	c 1
258	a 24	b 11	c 1
259	a 25	b 11	c 1
260	a 1	b 12	c 1
261	a 2	b 12	c 1
262	a 3	b 12	c 1
263	a 4	b 12	c 1
264	a 5	b 12	c 1
265	a 6	b 12	c 1
266	a 7	b 12	c 1
267	a 8	b 12	c 1
268	a 9	b 12	c 1
269	a 10	b 12	c 1
270	a 11	b 12	c 1
271	a 12	b 12	c 1
272	a 13	b 12	c 1
273	a 14	b 12	c 1
274	a 15	b 12	c 1
275	a 16	b 12	c 1
276	a 17	b 12	c 1
277	a 18	b 12	c 1
278	a 19	b 12	c 1
279	a 20	b 12	c 1
280	a 21	b 12	c 1
281	a 22	b 12	c 1
282	a 23	b 12	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
283	a 24	b 12	c 1
284	a 25	b 12	c 1
285	a 1	b 13	c 1
286	a 2	b 13	c 1
287	a 3	b 13	c 1
288	a 4	b 13	c 1
289	a 5	b 13	c 1
290	a 6	b 13	c 1
291	a 7	b 13	c 1
292	a 8	b 13	c 1
293	a 9	b 13	c 1
294	a 10	b 13	c 1
295	a 11	b 13	c 1
296	a 12	b 13	c 1
297	a 13	b 13	c 1
298	a 14	b 13	c 1
299	a 15	b 13	c 1
300	a 16	b 13	c 1
301	a 17	b 13	c 1
302	a 18	b 13	c 1
303	a 19	b 13	c 1
304	a 20	b 13	c 1
305	a 21	b 13	c 1
306	a 22	b 13	c 1
307	a 23	b 13	c 1
308	a 24	b 13	c 1
309	a 25	b 13	c 1
310	a 1	b 14	c 1
311	a 2	b 14	c 1
312	a 3	b 14	c 1
313	a 4	b 14	c 1
314	a 5	b 14	c 1
315	a 6	b 14	c 1
316	a 7	b 14	c 1
317	a 8	b 14	c 1
318	a 9	b 14	c 1
319	a 10	b 14	c 1
320	a 11	b 14	c 1
321	a 12	b 14	c 1
322	a 13	b 14	c 1
323	a 14	b 14	c 1
324	a 15	b 14	c 1
325	a 16	b 14	c 1
326	a 17	b 14	c 1
327	a 18	b 14	c 1
328	a 19	b 14	c 1
329	a 20	b 14	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
330	a 21	b 14	c 1
331	a 22	b 14	c 1
332	a 23	b 14	c 1
333	a 24	b 14	c 1
334	a 25	b 14	c 1
335	a 1	b 15	c 1
336	a 2	b 15	c 1
337	a 3	b 15	c 1
338	a 4	b 15	c 1
339	a 5	b 15	c 1
340	a 6	b 15	c 1
341	a 7	b 15	c 1
342	a 8	b 15	c 1
343	a 9	b 15	c 1
344	a 10	b 15	c 1
345	a 11	b 15	c 1
346	a 12	b 15	c 1
347	a 13	b 15	c 1
348	a 14	b 15	c 1
349	a 15	b 15	c 1
350	a 16	b 15	c 1
351	a 17	b 15	c 1
352	a 18	b 15	c 1
353	a 19	b 15	c 1
354	a 20	b 15	c 1
355	a 21	b 15	c 1
356	a 22	b 15	c 1
357	a 23	b 15	c 1
358	a 24	b 15	c 1
359	a 25	b 15	c 1
360	a 1	b 1	c 2
361	a 2	b 1	c 2
362	a 3	b 1	c 2
363	a 4	b 1	c 2
364	a 5	b 1	c 2
365	a 6	b 1	c 2
366	a 7	b 1	c 2
367	a 8	b 1	c 2
368	a 9	b 1	c 2
369	a 10	b 1	c 2
370	a 11	b 1	c 2
371	a 12	b 1	c 2
372	a 13	b 1	c 2
373	a 14	b 1	c 2
374	a 15	b 1	c 2
375	a 16	b 1	c 2
376	a 17	b 1	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
377	a 18	b 1	c 2
378	a 19	b 1	c 2
379	a 20	b 1	c 2
380	a 21	b 1	c 2
381	a 22	b 1	c 2
382	a 23	b 1	c 2
383	a 24	b 1	c 2
384	a 25	b 1	c 2
385	a 1	b 2	c 2
386	a 2	b 2	c 2
387	a 3	b 2	c 2
388	a 4	b 2	c 2
389	a 5	b 2	c 2
390	a 6	b 2	c 2
391	a 7	b 2	c 2
392	a 8	b 2	c 2
393	a 9	b 2	c 2
394	a 10	b 2	c 2
395	a 11	b 2	c 2
396	a 12	b 2	c 2
397	a 13	b 2	c 2
398	a 14	b 2	c 2
399	a 15	b 2	c 2
400	a 16	b 2	c 2
401	a 17	b 2	c 2
402	a 18	b 2	c 2
403	a 19	b 2	c 2
404	a 20	b 2	c 2
405	a 21	b 2	c 2
406	a 22	b 2	c 2
407	a 23	b 2	c 2
408	a 24	b 2	c 2
409	a 25	b 2	c 2
410	a 1	b 3	c 2
411	a 2	b 3	c 2
412	a 3	b 3	c 2
413	a 4	b 3	c 2
414	a 5	b 3	c 2
415	a 6	b 3	c 2
416	a 7	b 3	c 2
417	a 8	b 3	c 2
418	a 9	b 3	c 2
419	a 10	b 3	c 2
420	a 11	b 3	c 2
421	a 12	b 3	c 2
422	a 13	b 3	c 2
423	a 14	b 3	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
424	a 15	b 3	c 2
425	a 16	b 3	c 2
426	a 17	b 3	c 2
427	a 18	b 3	c 2
428	a 19	b 3	c 2
429	a 20	b 3	c 2
430	a 21	b 3	c 2
431	a 22	b 3	c 2
432	a 23	b 3	c 2
433	a 24	b 3	c 2
434	a 25	b 3	c 2
435	a 1	b 4	c 2
436	a 2	b 4	c 2
437	a 3	b 4	c 2
438	a 4	b 4	c 2
439	a 5	b 4	c 2
440	a 6	b 4	c 2
441	a 7	b 4	c 2
442	a 8	b 4	c 2
443	a 9	b 4	c 2
444	a 10	b 4	c 2
445	a 11	b 4	c 2
446	a 12	b 4	c 2
447	a 13	b 4	c 2
448	a 14	b 4	c 2
449	a 15	b 4	c 2
450	a 16	b 4	c 2
451	a 17	b 4	c 2
452	a 18	b 4	c 2
453	a 19	b 4	c 2
454	a 20	b 4	c 2
455	a 21	b 4	c 2
456	a 22	b 4	c 2
457	a 23	b 4	c 2
458	a 24	b 4	c 2
459	a 25	b 4	c 2
460	a 1	b 5	c 2
461	a 2	b 5	c 2
462	a 3	b 5	c 2
463	a 4	b 5	c 2
464	a 5	b 5	c 2
465	a 6	b 5	c 2
466	a 7	b 5	c 2
467	a 8	b 5	c 2
468	a 9	b 5	c 2
469	a 10	b 5	c 2
470	a 11	b 5	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
471	a 12	b 5	c 2
472	a 13	b 5	c 2
473	a 14	b 5	c 2
474	a 15	b 5	c 2
475	a 16	b 5	c 2
476	a 17	b 5	c 2
477	a 18	b 5	c 2
478	a 19	b 5	c 2
479	a 20	b 5	c 2
480	a 21	b 5	c 2
481	a 22	b 5	c 2
482	a 23	b 5	c 2
483	a 24	b 5	c 2
484	a 25	b 5	c 2
485	a 1	b 6	c 2
486	a 2	b 6	c 2
487	a 3	b 6	c 2
488	a 4	b 6	c 2
489	a 5	b 6	c 2
490	a 6	b 6	c 2
491	a 7	b 6	c 2
492	a 8	b 6	c 2
493	a 9	b 6	c 2
494	a 10	b 6	c 2
495	a 11	b 6	c 2
496	a 12	b 6	c 2
497	a 13	b 6	c 2
498	a 14	b 6	c 2
499	a 15	b 6	c 2
500	a 16	b 6	c 2
501	a 17	b 6	c 2
502	a 18	b 6	c 2
503	a 19	b 6	c 2
504	a 20	b 6	c 2
505	a 21	b 6	c 2
506	a 22	b 6	c 2
507	a 23	b 6	c 2
508	a 24	b 6	c 2
509	a 25	b 6	c 2
510	a 1	b 7	c 2
511	a 2	b 7	c 2
512	a 3	b 7	c 2
513	a 4	b 7	c 2
514	a 5	b 7	c 2
515	a 6	b 7	c 2
516	a 7	b 7	c 2
517	a 8	b 7	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
518	a 9	b 7	c 2
519	a 10	b 7	c 2
520	a 11	b 7	c 2
521	a 12	b 7	c 2
522	a 13	b 7	c 2
523	a 14	b 7	c 2
524	a 15	b 7	c 2
525	a 16	b 7	c 2
526	a 17	b 7	c 2
527	a 18	b 7	c 2
528	a 19	b 7	c 2
529	a 20	b 7	c 2
530	a 21	b 7	c 2
531	a 22	b 7	c 2
532	a 23	b 7	c 2
533	a 24	b 7	c 2
534	a 25	b 7	c 2
535	a 1	b 8	c 2
536	a 2	b 8	c 2
537	a 3	b 8	c 2
538	a 4	b 8	c 2
539	a 5	b 8	c 2
540	a 6	b 8	c 2
541	a 7	b 8	c 2
542	a 8	b 8	c 2
543	a 9	b 8	c 2
544	a 10	b 8	c 2
545	a 11	b 8	c 2
546	a 12	b 8	c 2
547	a 13	b 8	c 2
548	a 14	b 8	c 2
549	a 15	b 8	c 2
550	a 16	b 8	c 2
551	a 17	b 8	c 2
552	a 18	b 8	c 2
553	a 19	b 8	c 2
554	a 20	b 8	c 2
555	a 21	b 8	c 2
556	a 22	b 8	c 2
557	a 23	b 8	c 2
558	a 24	b 8	c 2
559	a 25	b 8	c 2
560	a 1	b 9	c 2
561	a 2	b 9	c 2
562	a 3	b 9	c 2
563	a 4	b 9	c 2
564	a 5	b 9	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
565	a 6	b 9	c 2
566	a 7	b 9	c 2
567	a 8	b 9	c 2
568	a 9	b 9	c 2
569	a 10	b 9	c 2
570	a 11	b 9	c 2
571	a 12	b 9	c 2
572	a 13	b 9	c 2
573	a 14	b 9	c 2
574	a 15	b 9	c 2
575	a 16	b 9	c 2
576	a 17	b 9	c 2
577	a 18	b 9	c 2
578	a 19	b 9	c 2
579	a 20	b 9	c 2
580	a 21	b 9	c 2
581	a 22	b 9	c 2
582	a 23	b 9	c 2
583	a 24	b 9	c 2
584	a 25	b 9	c 2
585	a 1	b 10	c 2
586	a 2	b 10	c 2
587	a 3	b 10	c 2
588	a 4	b 10	c 2
589	a 5	b 10	c 2
590	a 6	b 10	c 2
591	a 7	b 10	c 2
592	a 8	b 10	c 2
593	a 9	b 10	c 2
594	a 10	b 10	c 2
595	a 11	b 10	c 2
596	a 12	b 10	c 2
597	a 13	b 10	c 2
598	a 14	b 10	c 2
599	a 15	b 10	c 2
600	a 16	b 10	c 2
601	a 17	b 10	c 2
602	a 18	b 10	c 2
603	a 19	b 10	c 2
604	a 20	b 10	c 2
605	a 21	b 10	c 2
606	a 22	b 10	c 2
607	a 23	b 10	c 2
608	a 24	b 10	c 2
609	a 25	b 10	c 2
610	a 1	b 11	c 2
611	a 2	b 11	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
612	a 3	b 11	c 2
613	a 4	b 11	c 2
614	a 5	b 11	c 2
615	a 6	b 11	c 2
616	a 7	b 11	c 2
617	a 8	b 11	c 2
618	a 9	b 11	c 2
619	a 10	b 11	c 2
620	a 11	b 11	c 2
621	a 12	b 11	c 2
622	a 13	b 11	c 2
623	a 14	b 11	c 2
624	a 15	b 11	c 2
625	a 16	b 11	c 2
626	a 17	b 11	c 2
627	a 18	b 11	c 2
628	a 19	b 11	c 2
629	a 20	b 11	c 2
630	a 21	b 11	c 2
631	a 22	b 11	c 2
632	a 23	b 11	c 2
633	a 24	b 11	c 2
634	a 25	b 11	c 2
635	a 1	b 12	c 2
636	a 2	b 12	c 2
637	a 3	b 12	c 2
638	a 4	b 12	c 2
639	a 5	b 12	c 2
640	a 6	b 12	c 2
641	a 7	b 12	c 2
642	a 8	b 12	c 2
643	a 9	b 12	c 2
644	a 10	b 12	c 2
645	a 11	b 12	c 2
646	a 12	b 12	c 2
647	a 13	b 12	c 2
648	a 14	b 12	c 2
649	a 15	b 12	c 2
650	a 16	b 12	c 2
651	a 17	b 12	c 2
652	a 18	b 12	c 2
653	a 19	b 12	c 2
654	a 20	b 12	c 2
655	a 21	b 12	c 2
656	a 22	b 12	c 2
657	a 23	b 12	c 2
658	a 24	b 12	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
659	a 25	b 12	c 2
660	a 1	b 13	c 2
661	a 2	b 13	c 2
662	a 3	b 13	c 2
663	a 4	b 13	c 2
664	a 5	b 13	c 2
665	a 6	b 13	c 2
666	a 7	b 13	c 2
667	a 8	b 13	c 2
668	a 9	b 13	c 2
669	a 10	b 13	c 2
670	a 11	b 13	c 2
671	a 12	b 13	c 2
672	a 13	b 13	c 2
673	a 14	b 13	c 2
674	a 15	b 13	c 2
675	a 16	b 13	c 2
676	a 17	b 13	c 2
677	a 18	b 13	c 2
678	a 19	b 13	c 2
679	a 20	b 13	c 2
680	a 21	b 13	c 2
681	a 22	b 13	c 2
682	a 23	b 13	c 2
683	a 24	b 13	c 2
684	a 25	b 13	c 2
685	a 1	b 14	c 2
686	a 2	b 14	c 2
687	a 3	b 14	c 2
688	a 4	b 14	c 2
689	a 5	b 14	c 2
690	a 6	b 14	c 2
691	a 7	b 14	c 2
692	a 8	b 14	c 2
693	a 9	b 14	c 2
694	a 10	b 14	c 2
695	a 11	b 14	c 2
696	a 12	b 14	c 2
697	a 13	b 14	c 2
698	a 14	b 14	c 2
699	a 15	b 14	c 2
700	a 16	b 14	c 2
701	a 17	b 14	c 2
702	a 18	b 14	c 2
703	a 19	b 14	c 2
704	a 20	b 14	c 2
705	a 21	b 14	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
706	a 22	b 14	c 2
707	a 23	b 14	c 2
708	a 24	b 14	c 2
709	a 25	b 14	c 2
710	a 1	b 15	c 2
711	a 2	b 15	c 2
712	a 3	b 15	c 2
713	a 4	b 15	c 2
714	a 5	b 15	c 2
715	a 6	b 15	c 2
716	a 7	b 15	c 2
717	a 8	b 15	c 2
718	a 9	b 15	c 2
719	a 10	b 15	c 2
720	a 11	b 15	c 2
721	a 12	b 15	c 2
722	a 13	b 15	c 2
723	a 14	b 15	c 2
724	a 15	b 15	c 2
725	a 16	b 15	c 2
726	a 17	b 15	c 2
727	a 18	b 15	c 2
728	a 19	b 15	c 2
729	a 20	b 15	c 2
730	a 21	b 15	c 2
731	a 22	b 15	c 2
732	a 23	b 15	c 2
733	a 24	b 15	c 2
734	a 25	b 15	c 2
735	a 1	b 1	c 3
736	a 2	b 1	c 3
737	a 3	b 1	c 3
738	a 4	b 1	c 3
739	a 5	b 1	c 3
740	a 6	b 1	c 3
741	a 7	b 1	c 3
742	a 8	b 1	c 3
743	a 9	b 1	c 3
744	a 10	b 1	c 3
745	a 11	b 1	c 3
746	a 12	b 1	c 3
747	a 13	b 1	c 3
748	a 14	b 1	c 3
749	a 15	b 1	c 3
750	a 16	b 1	c 3
751	a 17	b 1	c 3
752	a 18	b 1	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
753	a 19	b 1	c 3
754	a 20	b 1	c 3
755	a 21	b 1	c 3
756	a 22	b 1	c 3
757	a 23	b 1	c 3
758	a 24	b 1	c 3
759	a 25	b 1	c 3
760	a 1	b 2	c 3
761	a 2	b 2	c 3
762	a 3	b 2	c 3
763	a 4	b 2	c 3
764	a 5	b 2	c 3
765	a 6	b 2	c 3
766	a 7	b 2	c 3
767	a 8	b 2	c 3
768	a 9	b 2	c 3
769	a 10	b 2	c 3
770	a 11	b 2	c 3
771	a 12	b 2	c 3
772	a 13	b 2	c 3
773	a 14	b 2	c 3
774	a 15	b 2	c 3
775	a 16	b 2	c 3
776	a 17	b 2	c 3
777	a 18	b 2	c 3
778	a 19	b 2	c 3
779	a 20	b 2	c 3
780	a 21	b 2	c 3
781	a 22	b 2	c 3
782	a 23	b 2	c 3
783	a 24	b 2	c 3
784	a 25	b 2	c 3
785	a 1	b 3	c 3
786	a 2	b 3	c 3
787	a 3	b 3	c 3
788	a 4	b 3	c 3
789	a 5	b 3	c 3
790	a 6	b 3	c 3
791	a 7	b 3	c 3
792	a 8	b 3	c 3
793	a 9	b 3	c 3
794	a 10	b 3	c 3
795	a 11	b 3	c 3
796	a 12	b 3	c 3
797	a 13	b 3	c 3
798	a 14	b 3	c 3
799	a 15	b 3	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
800	a 16	b 3	c 3
801	a 17	b 3	c 3
802	a 18	b 3	c 3
803	a 19	b 3	c 3
804	a 20	b 3	c 3
805	a 21	b 3	c 3
806	a 22	b 3	c 3
807	a 23	b 3	c 3
808	a 24	b 3	c 3
809	a 25	b 3	c 3
810	a 1	b 4	c 3
811	a 2	b 4	c 3
812	a 3	b 4	c 3
813	a 4	b 4	c 3
814	a 5	b 4	c 3
815	a 6	b 4	c 3
816	a 7	b 4	c 3
817	a 8	b 4	c 3
818	a 9	b 4	c 3
819	a 10	b 4	c 3
820	a 11	b 4	c 3
821	a 12	b 4	c 3
822	a 13	b 4	c 3
823	a 14	b 4	c 3
824	a 15	b 4	c 3
825	a 16	b 4	c 3
826	a 17	b 4	c 3
827	a 18	b 4	c 3
828	a 19	b 4	c 3
829	a 20	b 4	c 3
830	a 21	b 4	c 3
831	a 22	b 4	c 3
832	a 23	b 4	c 3
833	a 24	b 4	c 3
834	a 25	b 4	c 3
835	a 1	b 5	c 3
836	a 2	b 5	c 3
837	a 3	b 5	c 3
838	a 4	b 5	c 3
839	a 5	b 5	c 3
840	a 6	b 5	c 3
841	a 7	b 5	c 3
842	a 8	b 5	c 3
843	a 9	b 5	c 3
844	a 10	b 5	c 3
845	a 11	b 5	c 3
846	a 12	b 5	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
847	a 13	b 5	c 3
848	a 14	b 5	c 3
849	a 15	b 5	c 3
850	a 16	b 5	c 3
851	a 17	b 5	c 3
852	a 18	b 5	c 3
853	a 19	b 5	c 3
854	a 20	b 5	c 3
855	a 21	b 5	c 3
856	a 22	b 5	c 3
857	a 23	b 5	c 3
858	a 24	b 5	c 3
859	a 25	b 5	c 3
860	a 1	b 6	c 3
861	a 2	b 6	c 3
862	a 3	b 6	c 3
863	a 4	b 6	c 3
864	a 5	b 6	c 3
865	a 6	b 6	c 3
866	a 7	b 6	c 3
867	a 8	b 6	c 3
868	a 9	b 6	c 3
869	a 10	b 6	c 3
870	a 11	b 6	c 3
871	a 12	b 6	c 3
872	a 13	b 6	c 3
873	a 14	b 6	c 3
874	a 15	b 6	c 3
875	a 16	b 6	c 3
876	a 17	b 6	c 3
877	a 18	b 6	c 3
878	a 19	b 6	c 3
879	a 20	b 6	c 3
880	a 21	b 6	c 3
881	a 22	b 6	c 3
882	a 23	b 6	c 3
883	a 24	b 6	c 3
884	a 25	b 6	c 3
885	a 1	b 7	c 3
886	a 2	b 7	c 3
887	a 3	b 7	c 3
888	a 4	b 7	c 3
889	a 5	b 7	c 3
890	a 6	b 7	c 3
891	a 7	b 7	c 3
892	a 8	b 7	c 3
893	a 9	b 7	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
894	a 10	b 7	c 3
895	a 11	b 7	c 3
896	a 12	b 7	c 3
897	a 13	b 7	c 3
898	a 14	b 7	c 3
899	a 15	b 7	c 3
900	a 16	b 7	c 3
901	a 17	b 7	c 3
902	a 18	b 7	c 3
903	a 19	b 7	c 3
904	a 20	b 7	c 3
905	a 21	b 7	c 3
906	a 22	b 7	c 3
907	a 23	b 7	c 3
908	a 24	b 7	c 3
909	a 25	b 7	c 3
910	a 5	b 8	c 3
911	a 6	b 8	c 3
912	a 7	b 8	c 3
913	a 8	b 8	c 3
914	a 9	b 8	c 3
915	a 10	b 8	c 3
916	a 11	b 8	c 3
917	a 12	b 8	c 3
918	a 13	b 8	c 3
919	a 14	b 8	c 3
920	a 15	b 8	c 3
921	a 16	b 8	c 3
922	a 17	b 8	c 3
923	a 18	b 8	c 3
924	a 19	b 8	c 3
925	a 20	b 8	c 3
926	a 21	b 8	c 3
927	a 22	b 8	c 3
928	a 23	b 8	c 3
929	a 24	b 8	c 3
930	a 25	b 8	c 3
931	a 5	b 9	c 3
932	a 6	b 9	c 3
933	a 7	b 9	c 3
934	a 8	b 9	c 3
935	a 9	b 9	c 3
936	a 10	b 9	c 3
937	a 11	b 9	c 3
938	a 12	b 9	c 3
939	a 13	b 9	c 3
940	a 14	b 9	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
941	a 15	b 9	c 3
942	a 16	b 9	c 3
943	a 17	b 9	c 3
944	a 18	b 9	c 3
945	a 19	b 9	c 3
946	a 20	b 9	c 3
947	a 21	b 9	c 3
948	a 22	b 9	c 3
949	a 23	b 9	c 3
950	a 24	b 9	c 3
951	a 25	b 9	c 3
952	a 5	b 10	c 3
953	a 6	b 10	c 3
954	a 7	b 10	c 3
955	a 8	b 10	c 3
956	a 9	b 10	c 3
957	a 10	b 10	c 3
958	a 11	b 10	c 3
959	a 12	b 10	c 3
960	a 13	b 10	c 3
961	a 14	b 10	c 3
962	a 15	b 10	c 3
963	a 16	b 10	c 3
964	a 17	b 10	c 3
965	a 18	b 10	c 3
966	a 19	b 10	c 3
967	a 20	b 10	c 3
968	a 21	b 10	c 3
969	a 22	b 10	c 3
970	a 23	b 10	c 3
971	a 24	b 10	c 3
972	a 25	b 10	c 3
973	a 5	b 11	c 3
974	a 6	b 11	c 3
975	a 7	b 11	c 3
976	a 8	b 11	c 3
977	a 9	b 11	c 3
978	a 10	b 11	c 3
979	a 11	b 11	c 3
980	a 12	b 11	c 3
981	a 13	b 11	c 3
982	a 14	b 11	c 3
983	a 15	b 11	c 3
984	a 16	b 11	c 3
985	a 17	b 11	c 3
986	a 18	b 11	c 3
987	a 19	b 11	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
988	a 20	b 11	c 3
989	a 21	b 11	c 3
990	a 22	b 11	c 3
991	a 23	b 11	c 3
992	a 24	b 11	c 3
993	a 25	b 11	c 3
994	a 1	b 12	c 3
995	a 2	b 12	c 3
996	a 3	b 12	c 3
997	a 4	b 12	c 3
998	a 5	b 12	c 3
999	a 6	b 12	c 3
1000	a 7	b 12	c 3
1001	a 8	b 12	c 3
1002	a 9	b 12	c 3
1003	a 10	b 12	c 3
1004	a 11	b 12	c 3
1005	a 12	b 12	c 3
1006	a 13	b 12	c 3
1007	a 14	b 12	c 3
1008	a 15	b 12	c 3
1009	a 16	b 12	c 3
1010	a 17	b 12	c 3
1011	a 18	b 12	c 3
1012	a 19	b 12	c 3
1013	a 20	b 12	c 3
1014	a 21	b 12	c 3
1015	a 22	b 12	c 3
1016	a 23	b 12	c 3
1017	a 24	b 12	c 3
1018	a 25	b 12	c 3
1019	a 1	b 13	c 3
1020	a 2	b 13	c 3
1021	a 3	b 13	c 3
1022	a 4	b 13	c 3
1023	a 5	b 13	c 3
1024	a 6	b 13	c 3
1025	a 7	b 13	c 3
1026	a 8	b 13	c 3
1027	a 9	b 13	c 3
1028	a 10	b 13	c 3
1029	a 11	b 13	c 3
1030	a 12	b 13	c 3
1031	a 13	b 13	c 3
1032	a 14	b 13	c 3
1033	a 15	b 13	c 3
1034	a 16	b 13	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
1035	a 17	b 13	c 3
1036	a 18	b 13	c 3
1037	a 19	b 13	c 3
1038	a 20	b 13	c 3
1039	a 21	b 13	c 3
1040	a 22	b 13	c 3
1041	a 23	b 13	c 3
1042	a 24	b 13	c 3
1043	a 25	b 13	c 3
1044	a 1	b 14	c 3
1045	a 2	b 14	c 3
1046	a 3	b 14	c 3
1047	a 4	b 14	c 3
1048	a 5	b 14	c 3
1049	a 6	b 14	c 3
1050	a 7	b 14	c 3
1051	a 8	b 14	c 3
1052	a 9	b 14	c 3
1053	a 10	b 14	c 3
1054	a 11	b 14	c 3
1055	a 12	b 14	c 3
1056	a 13	b 14	c 3
1057	a 14	b 14	c 3
1058	a 15	b 14	c 3
1059	a 16	b 14	c 3
1060	a 17	b 14	c 3
1061	a 18	b 14	c 3
1062	a 19	b 14	c 3
1063	a 20	b 14	c 3
1064	a 21	b 14	c 3
1065	a 22	b 14	c 3
1066	a 23	b 14	c 3
1067	a 24	b 14	c 3
1068	a 25	b 14	c 3
1069	a 1	b 15	c 3
1070	a 2	b 15	c 3
1071	a 3	b 15	c 3
1072	a 4	b 15	c 3
1073	a 5	b 15	c 3
1074	a 6	b 15	c 3
1075	a 7	b 15	c 3
1076	a 8	b 15	c 3
1077	a 9	b 15	c 3
1078	a 10	b 15	c 3
1079	a 11	b 15	c 3
1080	a 12	b 15	c 3
1081	a 13	b 15	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
1082	a 14	b 15	c 3
1083	a 15	b 15	c 3
1084	a 16	b 15	c 3
1085	a 17	b 15	c 3
1086	a 18	b 15	c 3
1087	a 19	b 15	c 3
1088	a 20	b 15	c 3
1089	a 21	b 15	c 3
1090	a 22	b 15	c 3
1091	a 23	b 15	c 3
1092	a 24	b 15	c 3
1093	a 25	b 15	c 3
1094	a 1	b 1	c 4
1095	a 2	b 1	c 4
1096	a 3	b 1	c 4
1097	a 4	b 1	c 4
1098	a 5	b 1	c 4
1099	a 6	b 1	c 4
1100	a 7	b 1	c 4
1101	a 8	b 1	c 4
1102	a 9	b 1	c 4
1103	a 10	b 1	c 4
1104	a 11	b 1	c 4
1105	a 12	b 1	c 4
1106	a 13	b 1	c 4
1107	a 14	b 1	c 4
1108	a 15	b 1	c 4
1109	a 16	b 1	c 4
1110	a 17	b 1	c 4
1111	a 18	b 1	c 4
1112	a 19	b 1	c 4
1113	a 20	b 1	c 4
1114	a 21	b 1	c 4
1115	a 22	b 1	c 4
1116	a 23	b 1	c 4
1117	a 24	b 1	c 4
1118	a 25	b 1	c 4
1119	a 1	b 2	c 4
1120	a 2	b 2	c 4
1121	a 3	b 2	c 4
1122	a 4	b 2	c 4
1123	a 5	b 2	c 4
1124	a 6	b 2	c 4
1125	a 7	b 2	c 4
1126	a 8	b 2	c 4
1127	a 9	b 2	c 4
1128	a 10	b 2	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1129	a 11	b 2	c 4
1130	a 12	b 2	c 4
1131	a 13	b 2	c 4
1132	a 14	b 2	c 4
1133	a 15	b 2	c 4
1134	a 16	b 2	c 4
1135	a 17	b 2	c 4
1136	a 18	b 2	c 4
1137	a 19	b 2	c 4
1138	a 20	b 2	c 4
1139	a 21	b 2	c 4
1140	a 22	b 2	c 4
1141	a 23	b 2	c 4
1142	a 24	b 2	c 4
1143	a 25	b 2	c 4
1144	a 1	b 3	c 4
1145	a 2	b 3	c 4
1146	a 3	b 3	c 4
1147	a 4	b 3	c 4
1148	a 5	b 3	c 4
1149	a 6	b 3	c 4
1150	a 7	b 3	c 4
1151	a 8	b 3	c 4
1152	a 9	b 3	c 4
1153	a 10	b 3	c 4
1154	a 11	b 3	c 4
1155	a 12	b 3	c 4
1156	a 13	b 3	c 4
1157	a 14	b 3	c 4
1158	a 15	b 3	c 4
1159	a 16	b 3	c 4
1160	a 17	b 3	c 4
1161	a 18	b 3	c 4
1162	a 19	b 3	c 4
1163	a 20	b 3	c 4
1164	a 21	b 3	c 4
1165	a 22	b 3	c 4
1166	a 23	b 3	c 4
1167	a 24	b 3	c 4
1168	a 25	b 3	c 4
1169	a 1	b 4	c 4
1170	a 2	b 4	c 4
1171	a 3	b 4	c 4
1172	a 4	b 4	c 4
1173	a 5	b 4	c 4
1174	a 6	b 4	c 4
1175	a 7	b 4	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1176	a 8	b 4	c 4
1177	a 9	b 4	c 4
1178	a 10	b 4	c 4
1179	a 11	b 4	c 4
1180	a 12	b 4	c 4
1181	a 13	b 4	c 4
1182	a 14	b 4	c 4
1183	a 15	b 4	c 4
1184	a 16	b 4	c 4
1185	a 17	b 4	c 4
1186	a 18	b 4	c 4
1187	a 19	b 4	c 4
1188	a 20	b 4	c 4
1189	a 21	b 4	c 4
1190	a 22	b 4	c 4
1191	a 23	b 4	c 4
1192	a 24	b 4	c 4
1193	a 25	b 4	c 4
1194	a 1	b 5	c 4
1195	a 2	b 5	c 4
1196	a 3	b 5	c 4
1197	a 4	b 5	c 4
1198	a 5	b 5	c 4
1199	a 6	b 5	c 4
1200	a 7	b 5	c 4
1201	a 8	b 5	c 4
1202	a 9	b 5	c 4
1203	a 10	b 5	c 4
1204	a 11	b 5	c 4
1205	a 12	b 5	c 4
1206	a 13	b 5	c 4
1207	a 14	b 5	c 4
1208	a 15	b 5	c 4
1209	a 16	b 5	c 4
1210	a 17	b 5	c 4
1211	a 18	b 5	c 4
1212	a 19	b 5	c 4
1213	a 20	b 5	c 4
1214	a 21	b 5	c 4
1215	a 22	b 5	c 4
1216	a 23	b 5	c 4
1217	a 24	b 5	c 4
1218	a 25	b 5	c 4
1219	a 1	b 6	c 4
1220	a 2	b 6	c 4
1221	a 3	b 6	c 4
1222	a 4	b 6	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1223	a 5	b 6	c 4
1224	a 6	b 6	c 4
1225	a 7	b 6	c 4
1226	a 8	b 6	c 4
1227	a 9	b 6	c 4
1228	a 10	b 6	c 4
1229	a 11	b 6	c 4
1230	a 12	b 6	c 4
1231	a 13	b 6	c 4
1232	a 14	b 6	c 4
1233	a 15	b 6	c 4
1234	a 16	b 6	c 4
1235	a 17	b 6	c 4
1236	a 18	b 6	c 4
1237	a 19	b 6	c 4
1238	a 20	b 6	c 4
1239	a 21	b 6	c 4
1240	a 22	b 6	c 4
1241	a 23	b 6	c 4
1242	a 24	b 6	c 4
1243	a 25	b 6	c 4
1244	a 1	b 7	c 4
1245	a 2	b 7	c 4
1246	a 3	b 7	c 4
1247	a 4	b 7	c 4
1248	a 5	b 7	c 4
1249	a 6	b 7	c 4
1250	a 7	b 7	c 4
1251	a 8	b 7	c 4
1252	a 9	b 7	c 4
1253	a 10	b 7	c 4
1254	a 11	b 7	c 4
1255	a 12	b 7	c 4
1256	a 13	b 7	c 4
1257	a 14	b 7	c 4
1258	a 15	b 7	c 4
1259	a 16	b 7	c 4
1260	a 17	b 7	c 4
1261	a 18	b 7	c 4
1262	a 19	b 7	c 4
1263	a 20	b 7	c 4
1264	a 21	b 7	c 4
1265	a 22	b 7	c 4
1266	a 23	b 7	c 4
1267	a 24	b 7	c 4
1268	a 25	b 7	c 4
1269	a 5	b 8	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1270	a 6	b 8	c 4
1271	a 7	b 8	c 4
1272	a 8	b 8	c 4
1273	a 9	b 8	c 4
1274	a 10	b 8	c 4
1275	a 11	b 8	c 4
1276	a 12	b 8	c 4
1277	a 13	b 8	c 4
1278	a 14	b 8	c 4
1279	a 15	b 8	c 4
1280	a 16	b 8	c 4
1281	a 17	b 8	c 4
1282	a 18	b 8	c 4
1283	a 19	b 8	c 4
1284	a 20	b 8	c 4
1285	a 21	b 8	c 4
1286	a 22	b 8	c 4
1287	a 23	b 8	c 4
1288	a 24	b 8	c 4
1289	a 25	b 8	c 4
1290	a 5	b 9	c 4
1291	a 6	b 9	c 4
1292	a 7	b 9	c 4
1293	a 8	b 9	c 4
1294	a 9	b 9	c 4
1295	a 10	b 9	c 4
1296	a 11	b 9	c 4
1297	a 12	b 9	c 4
1298	a 13	b 9	c 4
1299	a 14	b 9	c 4
1300	a 15	b 9	c 4
1301	a 16	b 9	c 4
1302	a 17	b 9	c 4
1303	a 18	b 9	c 4
1304	a 19	b 9	c 4
1305	a 20	b 9	c 4
1306	a 21	b 9	c 4
1307	a 22	b 9	c 4
1308	a 23	b 9	c 4
1309	a 24	b 9	c 4
1310	a 25	b 9	c 4
1311	a 5	b 10	c 4
1312	a 6	b 10	c 4
1313	a 7	b 10	c 4
1314	a 8	b 10	c 4
1315	a 9	b 10	c 4
1316	a 10	b 10	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1317	a 11	b 10	c 4
1318	a 12	b 10	c 4
1319	a 13	b 10	c 4
1320	a 14	b 10	c 4
1321	a 15	b 10	c 4
1322	a 16	b 10	c 4
1323	a 17	b 10	c 4
1324	a 18	b 10	c 4
1325	a 19	b 10	c 4
1326	a 20	b 10	c 4
1327	a 21	b 10	c 4
1328	a 22	b 10	c 4
1329	a 23	b 10	c 4
1330	a 24	b 10	c 4
1331	a 25	b 10	c 4
1332	a 5	b 11	c 4
1333	a 6	b 11	c 4
1334	a 7	b 11	c 4
1335	a 8	b 11	c 4
1336	a 9	b 11	c 4
1337	a 10	b 11	c 4
1338	a 11	b 11	c 4
1339	a 12	b 11	c 4
1340	a 13	b 11	c 4
1341	a 14	b 11	c 4
1342	a 15	b 11	c 4
1343	a 16	b 11	c 4
1344	a 17	b 11	c 4
1345	a 18	b 11	c 4
1346	a 19	b 11	c 4
1347	a 20	b 11	c 4
1348	a 21	b 11	c 4
1349	a 22	b 11	c 4
1350	a 23	b 11	c 4
1351	a 24	b 11	c 4
1352	a 25	b 11	c 4
1353	a 1	b 12	c 4
1354	a 2	b 12	c 4
1355	a 3	b 12	c 4
1356	a 4	b 12	c 4
1357	a 5	b 12	c 4
1358	a 6	b 12	c 4
1359	a 7	b 12	c 4
1360	a 8	b 12	c 4
1361	a 9	b 12	c 4
1362	a 10	b 12	c 4
1363	a 11	b 12	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1364	a 12	b 12	c 4
1365	a 13	b 12	c 4
1366	a 14	b 12	c 4
1367	a 15	b 12	c 4
1368	a 16	b 12	c 4
1369	a 17	b 12	c 4
1370	a 18	b 12	c 4
1371	a 19	b 12	c 4
1372	a 20	b 12	c 4
1373	a 21	b 12	c 4
1374	a 22	b 12	c 4
1375	a 23	b 12	c 4
1376	a 24	b 12	c 4
1377	a 25	b 12	c 4
1378	a 1	b 13	c 4
1379	a 2	b 13	c 4
1380	a 3	b 13	c 4
1381	a 4	b 13	c 4
1382	a 5	b 13	c 4
1383	a 6	b 13	c 4
1384	a 7	b 13	c 4
1385	a 8	b 13	c 4
1386	a 9	b 13	c 4
1387	a 10	b 13	c 4
1388	a 11	b 13	c 4
1389	a 12	b 13	c 4
1390	a 13	b 13	c 4
1391	a 14	b 13	c 4
1392	a 15	b 13	c 4
1393	a 16	b 13	c 4
1394	a 17	b 13	c 4
1395	a 18	b 13	c 4
1396	a 19	b 13	c 4
1397	a 20	b 13	c 4
1398	a 21	b 13	c 4
1399	a 22	b 13	c 4
1400	a 23	b 13	c 4
1401	a 24	b 13	c 4
1402	a 25	b 13	c 4
1403	a 1	b 14	c 4
1404	a 2	b 14	c 4
1405	a 3	b 14	c 4
1406	a 4	b 14	c 4
1407	a 5	b 14	c 4
1408	a 6	b 14	c 4
1409	a 7	b 14	c 4
1410	a 8	b 14	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
1411	a 9	b 14	c 4
1412	a 10	b 14	c 4
1413	a 11	b 14	c 4
1414	a 12	b 14	c 4
1415	a 13	b 14	c 4
1416	a 14	b 14	c 4
1417	a 15	b 14	c 4
1418	a 16	b 14	c 4
1419	a 17	b 14	c 4
1420	a 18	b 14	c 4
1421	a 19	b 14	c 4
1422	a 20	b 14	c 4
1423	a 21	b 14	c 4
1424	a 22	b 14	c 4
1425	a 23	b 14	c 4
1426	a 24	b 14	c 4
1427	a 25	b 14	c 4
1428	a 1	b 15	c 4
1429	a 2	b 15	c 4
1430	a 3	b 15	c 4
1431	a 4	b 15	c 4
1432	a 5	b 15	c 4
1433	a 6	b 15	c 4
1434	a 7	b 15	c 4
1435	a 8	b 15	c 4
1436	a 9	b 15	c 4
1437	a 10	b 15	c 4
1438	a 11	b 15	c 4
1439	a 12	b 15	c 4
1440	a 13	b 15	c 4
1441	a 14	b 15	c 4
1442	a 15	b 15	c 4
1443	a 16	b 15	c 4
1444	a 17	b 15	c 4
1445	a 18	b 15	c 4
1446	a 19	b 15	c 4
1447	a 20	b 15	c 4
1448	a 21	b 15	c 4
1449	a 22	b 15	c 4
1450	a 23	b 15	c 4
1451	a 24	b 15	c 4
1452	a 25	b 15	c 4
1453	a 1	b 1	c 5
1454	a 2	b 1	c 5
1455	a 3	b 1	c 5
1456	a 4	b 1	c 5
1457	a 5	b 1	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1458	a 6	b 1	c 5
1459	a 7	b 1	c 5
1460	a 8	b 1	c 5
1461	a 9	b 1	c 5
1462	a 10	b 1	c 5
1463	a 11	b 1	c 5
1464	a 12	b 1	c 5
1465	a 13	b 1	c 5
1466	a 14	b 1	c 5
1467	a 15	b 1	c 5
1468	a 16	b 1	c 5
1469	a 17	b 1	c 5
1470	a 18	b 1	c 5
1471	a 19	b 1	c 5
1472	a 20	b 1	c 5
1473	a 21	b 1	c 5
1474	a 22	b 1	c 5
1475	a 23	b 1	c 5
1476	a 24	b 1	c 5
1477	a 25	b 1	c 5
1478	a 1	b 2	c 5
1479	a 2	b 2	c 5
1480	a 3	b 2	c 5
1481	a 4	b 2	c 5
1482	a 5	b 2	c 5
1483	a 6	b 2	c 5
1484	a 7	b 2	c 5
1485	a 8	b 2	c 5
1486	a 9	b 2	c 5
1487	a 10	b 2	c 5
1488	a 11	b 2	c 5
1489	a 12	b 2	c 5
1490	a 13	b 2	c 5
1491	a 14	b 2	c 5
1492	a 15	b 2	c 5
1493	a 16	b 2	c 5
1494	a 17	b 2	c 5
1495	a 18	b 2	c 5
1496	a 19	b 2	c 5
1497	a 20	b 2	c 5
1498	a 21	b 2	c 5
1499	a 22	b 2	c 5
1500	a 23	b 2	c 5
1501	a 24	b 2	c 5
1502	a 25	b 2	c 5
1503	a 1	b 3	c 5
1504	a 2	b 3	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1505	a 3	b 3	c 5
1506	a 4	b 3	c 5
1507	a 5	b 3	c 5
1508	a 6	b 3	c 5
1509	a 7	b 3	c 5
1510	a 8	b 3	c 5
1511	a 9	b 3	c 5
1512	a 10	b 3	c 5
1513	a 11	b 3	c 5
1514	a 12	b 3	c 5
1515	a 13	b 3	c 5
1516	a 14	b 3	c 5
1517	a 15	b 3	c 5
1518	a 16	b 3	c 5
1519	a 17	b 3	c 5
1520	a 18	b 3	c 5
1521	a 19	b 3	c 5
1522	a 20	b 3	c 5
1523	a 21	b 3	c 5
1524	a 22	b 3	c 5
1525	a 23	b 3	c 5
1526	a 24	b 3	c 5
1527	a 25	b 3	c 5
1528	a 1	b 4	c 5
1529	a 2	b 4	c 5
1530	a 3	b 4	c 5
1531	a 4	b 4	c 5
1532	a 5	b 4	c 5
1533	a 6	b 4	c 5
1534	a 7	b 4	c 5
1535	a 8	b 4	c 5
1536	a 9	b 4	c 5
1537	a 10	b 4	c 5
1538	a 11	b 4	c 5
1539	a 12	b 4	c 5
1540	a 13	b 4	c 5
1541	a 14	b 4	c 5
1542	a 15	b 4	c 5
1543	a 16	b 4	c 5
1544	a 17	b 4	c 5
1545	a 18	b 4	c 5
1546	a 19	b 4	c 5
1547	a 20	b 4	c 5
1548	a 21	b 4	c 5
1549	a 22	b 4	c 5
1550	a 23	b 4	c 5
1551	a 24	b 4	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1552	a 25	b 4	c 5
1553	a 1	b 5	c 5
1554	a 2	b 5	c 5
1555	a 3	b 5	c 5
1556	a 4	b 5	c 5
1557	a 5	b 5	c 5
1558	a 6	b 5	c 5
1559	a 7	b 5	c 5
1560	a 8	b 5	c 5
1561	a 9	b 5	c 5
1562	a 10	b 5	c 5
1563	a 11	b 5	c 5
1564	a 12	b 5	c 5
1565	a 13	b 5	c 5
1566	a 14	b 5	c 5
1567	a 15	b 5	c 5
1568	a 16	b 5	c 5
1569	a 17	b 5	c 5
1570	a 18	b 5	c 5
1571	a 19	b 5	c 5
1572	a 20	b 5	c 5
1573	a 21	b 5	c 5
1574	a 22	b 5	c 5
1575	a 23	b 5	c 5
1576	a 24	b 5	c 5
1577	a 25	b 5	c 5
1578	a 1	b 6	c 5
1579	a 2	b 6	c 5
1580	a 3	b 6	c 5
1581	a 4	b 6	c 5
1582	a 5	b 6	c 5
1583	a 6	b 6	c 5
1584	a 7	b 6	c 5
1585	a 8	b 6	c 5
1586	a 9	b 6	c 5
1587	a 10	b 6	c 5
1588	a 11	b 6	c 5
1589	a 12	b 6	c 5
1590	a 13	b 6	c 5
1591	a 14	b 6	c 5
1592	a 15	b 6	c 5
1593	a 16	b 6	c 5
1594	a 17	b 6	c 5
1595	a 18	b 6	c 5
1596	a 19	b 6	c 5
1597	a 20	b 6	c 5
1598	a 21	b 6	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1599	a 22	b 6	c 5
1600	a 23	b 6	c 5
1601	a 24	b 6	c 5
1602	a 25	b 6	c 5
1603	a 1	b 7	c 5
1604	a 2	b 7	c 5
1605	a 3	b 7	c 5
1606	a 4	b 7	c 5
1607	a 5	b 7	c 5
1608	a 6	b 7	c 5
1609	a 7	b 7	c 5
1610	a 8	b 7	c 5
1611	a 9	b 7	c 5
1612	a 10	b 7	c 5
1613	a 11	b 7	c 5
1614	a 12	b 7	c 5
1615	a 13	b 7	c 5
1616	a 14	b 7	c 5
1617	a 15	b 7	c 5
1618	a 16	b 7	c 5
1619	a 17	b 7	c 5
1620	a 18	b 7	c 5
1621	a 19	b 7	c 5
1622	a 20	b 7	c 5
1623	a 21	b 7	c 5
1624	a 22	b 7	c 5
1625	a 23	b 7	c 5
1626	a 24	b 7	c 5
1627	a 25	b 7	c 5
1628	a 5	b 8	c 5
1629	a 6	b 8	c 5
1630	a 7	b 8	c 5
1631	a 8	b 8	c 5
1632	a 9	b 8	c 5
1633	a 10	b 8	c 5
1634	a 11	b 8	c 5
1635	a 12	b 8	c 5
1636	a 13	b 8	c 5
1637	a 14	b 8	c 5
1638	a 15	b 8	c 5
1639	a 16	b 8	c 5
1640	a 17	b 8	c 5
1641	a 18	b 8	c 5
1642	a 19	b 8	c 5
1643	a 20	b 8	c 5
1644	a 21	b 8	c 5
1645	a 22	b 8	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1646	a 23	b 8	c 5
1647	a 24	b 8	c 5
1648	a 25	b 8	c 5
1649	a 5	b 9	c 5
1650	a 6	b 9	c 5
1651	a 7	b 9	c 5
1652	a 8	b 9	c 5
1653	a 9	b 9	c 5
1654	a 10	b 9	c 5
1655	a 11	b 9	c 5
1656	a 12	b 9	c 5
1657	a 13	b 9	c 5
1658	a 14	b 9	c 5
1659	a 15	b 9	c 5
1660	a 16	b 9	c 5
1661	a 17	b 9	c 5
1662	a 18	b 9	c 5
1663	a 19	b 9	c 5
1664	a 20	b 9	c 5
1665	a 21	b 9	c 5
1666	a 22	b 9	c 5
1667	a 23	b 9	c 5
1668	a 24	b 9	c 5
1669	a 25	b 9	c 5
1670	a 5	b 10	c 5
1671	a 6	b 10	c 5
1672	a 7	b 10	c 5
1673	a 8	b 10	c 5
1674	a 9	b 10	c 5
1675	a 10	b 10	c 5
1676	a 11	b 10	c 5
1677	a 12	b 10	c 5
1678	a 13	b 10	c 5
1679	a 14	b 10	c 5
1680	a 15	b 10	c 5
1681	a 16	b 10	c 5
1682	a 17	b 10	c 5
1683	a 18	b 10	c 5
1684	a 19	b 10	c 5
1685	a 20	b 10	c 5
1686	a 21	b 10	c 5
1687	a 22	b 10	c 5
1688	a 23	b 10	c 5
1689	a 24	b 10	c 5
1690	a 25	b 10	c 5
1691	a 5	b 11	c 5
1692	a 6	b 11	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1693	a 7	b 11	c 5
1694	a 8	b 11	c 5
1695	a 9	b 11	c 5
1696	a 10	b 11	c 5
1697	a 11	b 11	c 5
1698	a 12	b 11	c 5
1699	a 13	b 11	c 5
1700	a 14	b 11	c 5
1701	a 15	b 11	c 5
1702	a 16	b 11	c 5
1703	a 17	b 11	c 5
1704	a 18	b 11	c 5
1705	a 19	b 11	c 5
1706	a 20	b 11	c 5
1707	a 21	b 11	c 5
1708	a 22	b 11	c 5
1709	a 23	b 11	c 5
1710	a 24	b 11	c 5
1711	a 25	b 11	c 5
1712	a 1	b 12	c 5
1713	a 2	b 12	c 5
1714	a 3	b 12	c 5
1715	a 4	b 12	c 5
1716	a 5	b 12	c 5
1717	a 6	b 12	c 5
1718	a 7	b 12	c 5
1719	a 8	b 12	c 5
1720	a 9	b 12	c 5
1721	a 10	b 12	c 5
1722	a 11	b 12	c 5
1723	a 12	b 12	c 5
1724	a 13	b 12	c 5
1725	a 14	b 12	c 5
1726	a 15	b 12	c 5
1727	a 16	b 12	c 5
1728	a 17	b 12	c 5
1729	a 18	b 12	c 5
1730	a 19	b 12	c 5
1731	a 20	b 12	c 5
1732	a 21	b 12	c 5
1733	a 22	b 12	c 5
1734	a 23	b 12	c 5
1735	a 24	b 12	c 5
1736	a 25	b 12	c 5
1737	a 1	b 13	c 5
1738	a 2	b 13	c 5
1739	a 3	b 13	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1740	a 4	b 13	c 5
1741	a 5	b 13	c 5
1742	a 6	b 13	c 5
1743	a 7	b 13	c 5
1744	a 8	b 13	c 5
1745	a 9	b 13	c 5
1746	a 10	b 13	c 5
1747	a 11	b 13	c 5
1748	a 12	b 13	c 5
1749	a 13	b 13	c 5
1750	a 14	b 13	c 5
1751	a 15	b 13	c 5
1752	a 16	b 13	c 5
1753	a 17	b 13	c 5
1754	a 18	b 13	c 5
1755	a 19	b 13	c 5
1756	a 20	b 13	c 5
1757	a 21	b 13	c 5
1758	a 22	b 13	c 5
1759	a 23	b 13	c 5
1760	a 24	b 13	c 5
1761	a 25	b 13	c 5
1762	a 1	b 14	c 5
1763	a 2	b 14	c 5
1764	a 3	b 14	c 5
1765	a 4	b 14	c 5
1766	a 5	b 14	c 5
1767	a 6	b 14	c 5
1768	a 7	b 14	c 5
1769	a 8	b 14	c 5
1770	a 9	b 14	c 5
1771	a 10	b 14	c 5
1772	a 11	b 14	c 5
1773	a 12	b 14	c 5
1774	a 13	b 14	c 5
1775	a 14	b 14	c 5
1776	a 15	b 14	c 5
1777	a 16	b 14	c 5
1778	a 17	b 14	c 5
1779	a 18	b 14	c 5
1780	a 19	b 14	c 5
1781	a 20	b 14	c 5
1782	a 21	b 14	c 5
1783	a 22	b 14	c 5
1784	a 23	b 14	c 5
1785	a 24	b 14	c 5
1786	a 25	b 14	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
1787	a 1	b 15	c 5
1788	a 2	b 15	c 5
1789	a 3	b 15	c 5
1790	a 4	b 15	c 5
1791	a 5	b 15	c 5
1792	a 6	b 15	c 5
1793	a 7	b 15	c 5
1794	a 8	b 15	c 5
1795	a 9	b 15	c 5
1796	a 10	b 15	c 5
1797	a 11	b 15	c 5
1798	a 12	b 15	c 5
1799	a 13	b 15	c 5
1800	a 14	b 15	c 5
1801	a 15	b 15	c 5
1802	a 16	b 15	c 5
1803	a 17	b 15	c 5
1804	a 18	b 15	c 5
1805	a 19	b 15	c 5
1806	a 20	b 15	c 5
1807	a 21	b 15	c 5
1808	a 22	b 15	c 5
1809	a 23	b 15	c 5
1810	a 24	b 15	c 5
1811	a 25	b 15	c 5
1812	a 1	b 1	c 6
1813	a 2	b 1	c 6
1814	a 3	b 1	c 6
1815	a 4	b 1	c 6
1816	a 5	b 1	c 6
1817	a 6	b 1	c 6
1818	a 7	b 1	c 6
1819	a 8	b 1	c 6
1820	a 9	b 1	c 6
1821	a 10	b 1	c 6
1822	a 11	b 1	c 6
1823	a 12	b 1	c 6
1824	a 13	b 1	c 6
1825	a 14	b 1	c 6
1826	a 15	b 1	c 6
1827	a 16	b 1	c 6
1828	a 17	b 1	c 6
1829	a 18	b 1	c 6
1830	a 19	b 1	c 6
1831	a 20	b 1	c 6
1832	a 21	b 1	c 6
1833	a 22	b 1	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
1834	a 23	b 1	c 6
1835	a 24	b 1	c 6
1836	a 25	b 1	c 6
1837	a 1	b 2	c 6
1838	a 2	b 2	c 6
1839	a 3	b 2	c 6
1840	a 4	b 2	c 6
1841	a 5	b 2	c 6
1842	a 6	b 2	c 6
1843	a 7	b 2	c 6
1844	a 8	b 2	c 6
1845	a 9	b 2	c 6
1846	a 10	b 2	c 6
1847	a 11	b 2	c 6
1848	a 12	b 2	c 6
1849	a 13	b 2	c 6
1850	a 14	b 2	c 6
1851	a 15	b 2	c 6
1852	a 16	b 2	c 6
1853	a 17	b 2	c 6
1854	a 18	b 2	c 6
1855	a 19	b 2	c 6
1856	a 20	b 2	c 6
1857	a 21	b 2	c 6
1858	a 22	b 2	c 6
1859	a 23	b 2	c 6
1860	a 24	b 2	c 6
1861	a 25	b 2	c 6
1862	a 1	b 3	c 6
1863	a 2	b 3	c 6
1864	a 3	b 3	c 6
1865	a 4	b 3	c 6
1866	a 5	b 3	c 6
1867	a 6	b 3	c 6
1868	a 7	b 3	c 6
1869	a 8	b 3	c 6
1870	a 9	b 3	c 6
1871	a 10	b 3	c 6
1872	a 11	b 3	c 6
1873	a 12	b 3	c 6
1874	a 13	b 3	c 6
1875	a 14	b 3	c 6
1876	a 15	b 3	c 6
1877	a 16	b 3	c 6
1878	a 17	b 3	c 6
1879	a 18	b 3	c 6
1880	a 19	b 3	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
1881	a 20	b 3	c 6
1882	a 21	b 3	c 6
1883	a 22	b 3	c 6
1884	a 23	b 3	c 6
1885	a 24	b 3	c 6
1886	a 25	b 3	c 6
1887	a 1	b 4	c 6
1888	a 2	b 4	c 6
1889	a 3	b 4	c 6
1890	a 4	b 4	c 6
1891	a 5	b 4	c 6
1892	a 6	b 4	c 6
1893	a 7	b 4	c 6
1894	a 8	b 4	c 6
1895	a 9	b 4	c 6
1896	a 10	b 4	c 6
1897	a 11	b 4	c 6
1898	a 12	b 4	c 6
1899	a 13	b 4	c 6
1900	a 14	b 4	c 6
1901	a 15	b 4	c 6
1902	a 16	b 4	c 6
1903	a 17	b 4	c 6
1904	a 18	b 4	c 6
1905	a 19	b 4	c 6
1906	a 20	b 4	c 6
1907	a 21	b 4	c 6
1908	a 22	b 4	c 6
1909	a 23	b 4	c 6
1910	a 24	b 4	c 6
1911	a 25	b 4	c 6
1912	a 1	b 5	c 6
1913	a 2	b 5	c 6
1914	a 3	b 5	c 6
1915	a 4	b 5	c 6
1916	a 5	b 5	c 6
1917	a 6	b 5	c 6
1918	a 7	b 5	c 6
1919	a 8	b 5	c 6
1920	a 9	b 5	c 6
1921	a 10	b 5	c 6
1922	a 11	b 5	c 6
1923	a 12	b 5	c 6
1924	a 13	b 5	c 6
1925	a 14	b 5	c 6
1926	a 15	b 5	c 6
1927	a 16	b 5	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
1928	a 17	b 5	c 6
1929	a 18	b 5	c 6
1930	a 19	b 5	c 6
1931	a 20	b 5	c 6
1932	a 21	b 5	c 6
1933	a 22	b 5	c 6
1934	a 23	b 5	c 6
1935	a 24	b 5	c 6
1936	a 25	b 5	c 6
1937	a 1	b 6	c 6
1938	a 2	b 6	c 6
1939	a 3	b 6	c 6
1940	a 4	b 6	c 6
1941	a 5	b 6	c 6
1942	a 6	b 6	c 6
1943	a 7	b 6	c 6
1944	a 8	b 6	c 6
1945	a 9	b 6	c 6
1946	a 10	b 6	c 6
1947	a 11	b 6	c 6
1948	a 12	b 6	c 6
1949	a 13	b 6	c 6
1950	a 14	b 6	c 6
1951	a 15	b 6	c 6
1952	a 16	b 6	c 6
1953	a 17	b 6	c 6
1954	a 18	b 6	c 6
1955	a 19	b 6	c 6
1956	a 20	b 6	c 6
1957	a 21	b 6	c 6
1958	a 22	b 6	c 6
1959	a 23	b 6	c 6
1960	a 24	b 6	c 6
1961	a 25	b 6	c 6
1962	a 1	b 7	c 6
1963	a 2	b 7	c 6
1964	a 3	b 7	c 6
1965	a 4	b 7	c 6
1966	a 5	b 7	c 6
1967	a 6	b 7	c 6
1968	a 7	b 7	c 6
1969	a 8	b 7	c 6
1970	a 9	b 7	c 6
1971	a 10	b 7	c 6
1972	a 11	b 7	c 6
1973	a 12	b 7	c 6
1974	a 13	b 7	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
1975	a 14	b 7	c 6
1976	a 15	b 7	c 6
1977	a 16	b 7	c 6
1978	a 17	b 7	c 6
1979	a 18	b 7	c 6
1980	a 19	b 7	c 6
1981	a 20	b 7	c 6
1982	a 21	b 7	c 6
1983	a 22	b 7	c 6
1984	a 23	b 7	c 6
1985	a 24	b 7	c 6
1986	a 25	b 7	c 6
1987	a 1	b 8	c 6
1988	a 2	b 8	c 6
1989	a 3	b 8	c 6
1990	a 4	b 8	c 6
1991	a 5	b 8	c 6
1992	a 6	b 8	c 6
1993	a 7	b 8	c 6
1994	a 8	b 8	c 6
1995	a 9	b 8	c 6
1996	a 10	b 8	c 6
1997	a 11	b 8	c 6
1998	a 12	b 8	c 6
1999	a 13	b 8	c 6
2000	a 14	b 8	c 6
2001	a 15	b 8	c 6
2002	a 16	b 8	c 6
2003	a 17	b 8	c 6
2004	a 18	b 8	c 6
2005	a 19	b 8	c 6
2006	a 20	b 8	c 6
2007	a 21	b 8	c 6
2008	a 22	b 8	c 6
2009	a 23	b 8	c 6
2010	a 24	b 8	c 6
2011	a 25	b 8	c 6
2012	a 1	b 9	c 6
2013	a 2	b 9	c 6
2014	a 3	b 9	c 6
2015	a 4	b 9	c 6
2016	a 5	b 9	c 6
2017	a 6	b 9	c 6
2018	a 7	b 9	c 6
2019	a 8	b 9	c 6
2020	a 9	b 9	c 6
2021	a 10	b 9	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2022	a 11	b 9	c 6
2023	a 12	b 9	c 6
2024	a 13	b 9	c 6
2025	a 14	b 9	c 6
2026	a 15	b 9	c 6
2027	a 16	b 9	c 6
2028	a 17	b 9	c 6
2029	a 18	b 9	c 6
2030	a 19	b 9	c 6
2031	a 20	b 9	c 6
2032	a 21	b 9	c 6
2033	a 22	b 9	c 6
2034	a 23	b 9	c 6
2035	a 24	b 9	c 6
2036	a 25	b 9	c 6
2037	a 1	b 10	c 6
2038	a 2	b 10	c 6
2039	a 3	b 10	c 6
2040	a 4	b 10	c 6
2041	a 5	b 10	c 6
2042	a 6	b 10	c 6
2043	a 7	b 10	c 6
2044	a 8	b 10	c 6
2045	a 9	b 10	c 6
2046	a 10	b 10	c 6
2047	a 11	b 10	c 6
2048	a 12	b 10	c 6
2049	a 13	b 10	c 6
2050	a 14	b 10	c 6
2051	a 15	b 10	c 6
2052	a 16	b 10	c 6
2053	a 17	b 10	c 6
2054	a 18	b 10	c 6
2055	a 19	b 10	c 6
2056	a 20	b 10	c 6
2057	a 21	b 10	c 6
2058	a 22	b 10	c 6
2059	a 23	b 10	c 6
2060	a 24	b 10	c 6
2061	a 25	b 10	c 6
2062	a 1	b 11	c 6
2063	a 2	b 11	c 6
2064	a 3	b 11	c 6
2065	a 4	b 11	c 6
2066	a 5	b 11	c 6
2067	a 6	b 11	c 6
2068	a 7	b 11	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2069	a 8	b 11	c 6
2070	a 9	b 11	c 6
2071	a 10	b 11	c 6
2072	a 11	b 11	c 6
2073	a 12	b 11	c 6
2074	a 13	b 11	c 6
2075	a 14	b 11	c 6
2076	a 15	b 11	c 6
2077	a 16	b 11	c 6
2078	a 17	b 11	c 6
2079	a 18	b 11	c 6
2080	a 19	b 11	c 6
2081	a 20	b 11	c 6
2082	a 21	b 11	c 6
2083	a 22	b 11	c 6
2084	a 23	b 11	c 6
2085	a 24	b 11	c 6
2086	a 25	b 11	c 6
2087	a 1	b 12	c 6
2088	a 2	b 12	c 6
2089	a 3	b 12	c 6
2090	a 4	b 12	c 6
2091	a 5	b 12	c 6
2092	a 6	b 12	c 6
2093	a 7	b 12	c 6
2094	a 8	b 12	c 6
2095	a 9	b 12	c 6
2096	a 10	b 12	c 6
2097	a 11	b 12	c 6
2098	a 12	b 12	c 6
2099	a 13	b 12	c 6
2100	a 14	b 12	c 6
2101	a 15	b 12	c 6
2102	a 16	b 12	c 6
2103	a 17	b 12	c 6
2104	a 18	b 12	c 6
2105	a 19	b 12	c 6
2106	a 20	b 12	c 6
2107	a 21	b 12	c 6
2108	a 22	b 12	c 6
2109	a 23	b 12	c 6
2110	a 24	b 12	c 6
2111	a 25	b 12	c 6
2112	a 1	b 13	c 6
2113	a 2	b 13	c 6
2114	a 3	b 13	c 6
2115	a 4	b 13	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2116	a 5	b 13	c 6
2117	a 6	b 13	c 6
2118	a 7	b 13	c 6
2119	a 8	b 13	c 6
2120	a 9	b 13	c 6
2121	a 10	b 13	c 6
2122	a 11	b 13	c 6
2123	a 12	b 13	c 6
2124	a 13	b 13	c 6
2125	a 14	b 13	c 6
2126	a 15	b 13	c 6
2127	a 16	b 13	c 6
2128	a 17	b 13	c 6
2129	a 18	b 13	c 6
2130	a 19	b 13	c 6
2131	a 20	b 13	c 6
2132	a 21	b 13	c 6
2133	a 22	b 13	c 6
2134	a 23	b 13	c 6
2135	a 24	b 13	c 6
2136	a 25	b 13	c 6
2137	a 1	b 14	c 6
2138	a 2	b 14	c 6
2139	a 3	b 14	c 6
2140	a 4	b 14	c 6
2141	a 5	b 14	c 6
2142	a 6	b 14	c 6
2143	a 7	b 14	c 6
2144	a 8	b 14	c 6
2145	a 9	b 14	c 6
2146	a 10	b 14	c 6
2147	a 11	b 14	c 6
2148	a 12	b 14	c 6
2149	a 13	b 14	c 6
2150	a 14	b 14	c 6
2151	a 15	b 14	c 6
2152	a 16	b 14	c 6
2153	a 17	b 14	c 6
2154	a 18	b 14	c 6
2155	a 19	b 14	c 6
2156	a 20	b 14	c 6
2157	a 21	b 14	c 6
2158	a 22	b 14	c 6
2159	a 23	b 14	c 6
2160	a 24	b 14	c 6
2161	a 25	b 14	c 6
2162	a 1	b 15	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
2163	a 2	b 15	c 6
2164	a 3	b 15	c 6
2165	a 4	b 15	c 6
2166	a 5	b 15	c 6
2167	a 6	b 15	c 6
2168	a 7	b 15	c 6
2169	a 8	b 15	c 6
2170	a 9	b 15	c 6
2171	a 10	b 15	c 6
2172	a 11	b 15	c 6
2173	a 12	b 15	c 6
2174	a 13	b 15	c 6
2175	a 14	b 15	c 6
2176	a 15	b 15	c 6
2177	a 16	b 15	c 6
2178	a 17	b 15	c 6
2179	a 18	b 15	c 6
2180	a 19	b 15	c 6
2181	a 20	b 15	c 6
2182	a 21	b 15	c 6
2183	a 22	b 15	c 6
2184	a 23	b 15	c 6
2185	a 24	b 15	c 6
2186	a 25	b 15	c 6
2187	a 1	b 1	c 7
2188	a 2	b 1	c 7
2189	a 3	b 1	c 7
2190	a 4	b 1	c 7
2191	a 5	b 1	c 7
2192	a 6	b 1	c 7
2193	a 7	b 1	c 7
2194	a 8	b 1	c 7
2195	a 9	b 1	c 7
2196	a 10	b 1	c 7
2197	a 11	b 1	c 7
2198	a 12	b 1	c 7
2199	a 13	b 1	c 7
2200	a 14	b 1	c 7
2201	a 15	b 1	c 7
2202	a 16	b 1	c 7
2203	a 17	b 1	c 7
2204	a 18	b 1	c 7
2205	a 19	b 1	c 7
2206	a 20	b 1	c 7
2207	a 21	b 1	c 7
2208	a 22	b 1	c 7
2209	a 23	b 1	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2210	a 24	b 1	c 7
2211	a 25	b 1	c 7
2212	a 1	b 2	c 7
2213	a 2	b 2	c 7
2214	a 3	b 2	c 7
2215	a 4	b 2	c 7
2216	a 5	b 2	c 7
2217	a 6	b 2	c 7
2218	a 7	b 2	c 7
2219	a 8	b 2	c 7
2220	a 9	b 2	c 7
2221	a 10	b 2	c 7
2222	a 11	b 2	c 7
2223	a 12	b 2	c 7
2224	a 13	b 2	c 7
2225	a 14	b 2	c 7
2226	a 15	b 2	c 7
2227	a 16	b 2	c 7
2228	a 17	b 2	c 7
2229	a 18	b 2	c 7
2230	a 19	b 2	c 7
2231	a 20	b 2	c 7
2232	a 21	b 2	c 7
2233	a 22	b 2	c 7
2234	a 23	b 2	c 7
2235	a 24	b 2	c 7
2236	a 25	b 2	c 7
2237	a 1	b 3	c 7
2238	a 2	b 3	c 7
2239	a 3	b 3	c 7
2240	a 4	b 3	c 7
2241	a 5	b 3	c 7
2242	a 6	b 3	c 7
2243	a 7	b 3	c 7
2244	a 8	b 3	c 7
2245	a 9	b 3	c 7
2246	a 10	b 3	c 7
2247	a 11	b 3	c 7
2248	a 12	b 3	c 7
2249	a 13	b 3	c 7
2250	a 14	b 3	c 7
2251	a 15	b 3	c 7
2252	a 16	b 3	c 7
2253	a 17	b 3	c 7
2254	a 18	b 3	c 7
2255	a 19	b 3	c 7
2256	a 20	b 3	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2257	a 21	b 3	c 7
2258	a 22	b 3	c 7
2259	a 23	b 3	c 7
2260	a 24	b 3	c 7
2261	a 25	b 3	c 7
2262	a 1	b 4	c 7
2263	a 2	b 4	c 7
2264	a 3	b 4	c 7
2265	a 4	b 4	c 7
2266	a 5	b 4	c 7
2267	a 6	b 4	c 7
2268	a 7	b 4	c 7
2269	a 8	b 4	c 7
2270	a 9	b 4	c 7
2271	a 10	b 4	c 7
2272	a 11	b 4	c 7
2273	a 12	b 4	c 7
2274	a 13	b 4	c 7
2275	a 14	b 4	c 7
2276	a 15	b 4	c 7
2277	a 16	b 4	c 7
2278	a 17	b 4	c 7
2279	a 18	b 4	c 7
2280	a 19	b 4	c 7
2281	a 20	b 4	c 7
2282	a 21	b 4	c 7
2283	a 22	b 4	c 7
2284	a 23	b 4	c 7
2285	a 24	b 4	c 7
2286	a 25	b 4	c 7
2287	a 1	b 5	c 7
2288	a 2	b 5	c 7
2289	a 3	b 5	c 7
2290	a 4	b 5	c 7
2291	a 5	b 5	c 7
2292	a 6	b 5	c 7
2293	a 7	b 5	c 7
2294	a 8	b 5	c 7
2295	a 9	b 5	c 7
2296	a 10	b 5	c 7
2297	a 11	b 5	c 7
2298	a 12	b 5	c 7
2299	a 13	b 5	c 7
2300	a 14	b 5	c 7
2301	a 15	b 5	c 7
2302	a 16	b 5	c 7
2303	a 17	b 5	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2304	a 18	b 5	c 7
2305	a 19	b 5	c 7
2306	a 20	b 5	c 7
2307	a 21	b 5	c 7
2308	a 22	b 5	c 7
2309	a 23	b 5	c 7
2310	a 24	b 5	c 7
2311	a 25	b 5	c 7
2312	a 1	b 6	c 7
2313	a 2	b 6	c 7
2314	a 3	b 6	c 7
2315	a 4	b 6	c 7
2316	a 5	b 6	c 7
2317	a 6	b 6	c 7
2318	a 7	b 6	c 7
2319	a 8	b 6	c 7
2320	a 9	b 6	c 7
2321	a 10	b 6	c 7
2322	a 11	b 6	c 7
2323	a 12	b 6	c 7
2324	a 13	b 6	c 7
2325	a 14	b 6	c 7
2326	a 15	b 6	c 7
2327	a 16	b 6	c 7
2328	a 17	b 6	c 7
2329	a 18	b 6	c 7
2330	a 19	b 6	c 7
2331	a 20	b 6	c 7
2332	a 21	b 6	c 7
2333	a 22	b 6	c 7
2334	a 23	b 6	c 7
2335	a 24	b 6	c 7
2336	a 25	b 6	c 7
2337	a 1	b 7	c 7
2338	a 2	b 7	c 7
2339	a 3	b 7	c 7
2340	a 4	b 7	c 7
2341	a 5	b 7	c 7
2342	a 6	b 7	c 7
2343	a 7	b 7	c 7
2344	a 8	b 7	c 7
2345	a 9	b 7	c 7
2346	a 10	b 7	c 7
2347	a 11	b 7	c 7
2348	a 12	b 7	c 7
2349	a 13	b 7	c 7
2350	a 14	b 7	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2351	a 15	b 7	c 7
2352	a 16	b 7	c 7
2353	a 17	b 7	c 7
2354	a 18	b 7	c 7
2355	a 19	b 7	c 7
2356	a 20	b 7	c 7
2357	a 21	b 7	c 7
2358	a 22	b 7	c 7
2359	a 23	b 7	c 7
2360	a 24	b 7	c 7
2361	a 25	b 7	c 7
2362	a 1	b 8	c 7
2363	a 2	b 8	c 7
2364	a 3	b 8	c 7
2365	a 4	b 8	c 7
2366	a 5	b 8	c 7
2367	a 6	b 8	c 7
2368	a 7	b 8	c 7
2369	a 8	b 8	c 7
2370	a 9	b 8	c 7
2371	a 10	b 8	c 7
2372	a 11	b 8	c 7
2373	a 12	b 8	c 7
2374	a 13	b 8	c 7
2375	a 14	b 8	c 7
2376	a 15	b 8	c 7
2377	a 16	b 8	c 7
2378	a 17	b 8	c 7
2379	a 18	b 8	c 7
2380	a 19	b 8	c 7
2381	a 20	b 8	c 7
2382	a 21	b 8	c 7
2383	a 22	b 8	c 7
2384	a 23	b 8	c 7
2385	a 24	b 8	c 7
2386	a 25	b 8	c 7
2387	a 1	b 9	c 7
2388	a 2	b 9	c 7
2389	a 3	b 9	c 7
2390	a 4	b 9	c 7
2391	a 5	b 9	c 7
2392	a 6	b 9	c 7
2393	a 7	b 9	c 7
2394	a 8	b 9	c 7
2395	a 9	b 9	c 7
2396	a 10	b 9	c 7
2397	a 11	b 9	c 7

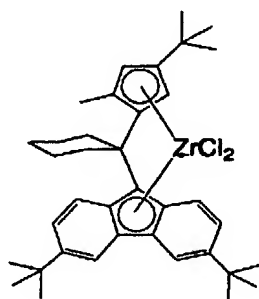
No.	Cp	Bridge	Flu
2398	a 12	b 9	c 7
2399	a 13	b 9	c 7
2400	a 14	b 9	c 7
2401	a 15	b 9	c 7
2402	a 16	b 9	c 7
2403	a 17	b 9	c 7
2404	a 18	b 9	c 7
2405	a 19	b 9	c 7
2406	a 20	b 9	c 7
2407	a 21	b 9	c 7
2408	a 22	b 9	c 7
2409	a 23	b 9	c 7
2410	a 24	b 9	c 7
2411	a 25	b 9	c 7
2412	a 1	b 10	c 7
2413	a 2	b 10	c 7
2414	a 3	b 10	c 7
2415	a 4	b 10	c 7
2416	a 5	b 10	c 7
2417	a 6	b 10	c 7
2418	a 7	b 10	c 7
2419	a 8	b 10	c 7
2420	a 9	b 10	c 7
2421	a 10	b 10	c 7
2422	a 11	b 10	c 7
2423	a 12	b 10	c 7
2424	a 13	b 10	c 7
2425	a 14	b 10	c 7
2426	a 15	b 10	c 7
2427	a 16	b 10	c 7
2428	a 17	b 10	c 7
2429	a 18	b 10	c 7
2430	a 19	b 10	c 7
2431	a 20	b 10	c 7
2432	a 21	b 10	c 7
2433	a 22	b 10	c 7
2434	a 23	b 10	c 7
2435	a 24	b 10	c 7
2436	a 25	b 10	c 7
2437	a 1	b 11	c 7
2438	a 2	b 11	c 7
2439	a 3	b 11	c 7
2440	a 4	b 11	c 7
2441	a 5	b 11	c 7
2442	a 6	b 11	c 7
2443	a 7	b 11	c 7
2444	a 8	b 11	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2445	a 9	b 11	c 7
2446	a 10	b 11	c 7
2447	a 11	b 11	c 7
2448	a 12	b 11	c 7
2449	a 13	b 11	c 7
2450	a 14	b 11	c 7
2451	a 15	b 11	c 7
2452	a 16	b 11	c 7
2453	a 17	b 11	c 7
2454	a 18	b 11	c 7
2455	a 19	b 11	c 7
2456	a 20	b 11	c 7
2457	a 21	b 11	c 7
2458	a 22	b 11	c 7
2459	a 23	b 11	c 7
2460	a 24	b 11	c 7
2461	a 25	b 11	c 7
2462	a 1	b 12	c 7
2463	a 2	b 12	c 7
2464	a 3	b 12	c 7
2465	a 4	b 12	c 7
2466	a 5	b 12	c 7
2467	a 6	b 12	c 7
2468	a 7	b 12	c 7
2469	a 8	b 12	c 7
2470	a 9	b 12	c 7
2471	a 10	b 12	c 7
2472	a 11	b 12	c 7
2473	a 12	b 12	c 7
2474	a 13	b 12	c 7
2475	a 14	b 12	c 7
2476	a 15	b 12	c 7
2477	a 16	b 12	c 7
2478	a 17	b 12	c 7
2479	a 18	b 12	c 7
2480	a 19	b 12	c 7
2481	a 20	b 12	c 7
2482	a 21	b 12	c 7
2483	a 22	b 12	c 7
2484	a 23	b 12	c 7
2485	a 24	b 12	c 7
2486	a 25	b 12	c 7
2487	a 1	b 13	c 7
2488	a 2	b 13	c 7
2489	a 3	b 13	c 7
2490	a 4	b 13	c 7
2491	a 5	b 13	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2492	a 6	b 13	c 7
2493	a 7	b 13	c 7
2494	a 8	b 13	c 7
2495	a 9	b 13	c 7
2496	a 10	b 13	c 7
2497	a 11	b 13	c 7
2498	a 12	b 13	c 7
2499	a 13	b 13	c 7
2500	a 14	b 13	c 7
2501	a 15	b 13	c 7
2502	a 16	b 13	c 7
2503	a 17	b 13	c 7
2504	a 18	b 13	c 7
2505	a 19	b 13	c 7
2506	a 20	b 13	c 7
2507	a 21	b 13	c 7
2508	a 22	b 13	c 7
2509	a 23	b 13	c 7
2510	a 24	b 13	c 7
2511	a 25	b 13	c 7
2512	a 1	b 14	c 7
2513	a 2	b 14	c 7
2514	a 3	b 14	c 7
2515	a 4	b 14	c 7
2516	a 5	b 14	c 7
2517	a 6	b 14	c 7
2518	a 7	b 14	c 7
2519	a 8	b 14	c 7
2520	a 9	b 14	c 7
2521	a 10	b 14	c 7
2522	a 11	b 14	c 7
2523	a 12	b 14	c 7
2524	a 13	b 14	c 7
2525	a 14	b 14	c 7
2526	a 15	b 14	c 7
2527	a 16	b 14	c 7
2528	a 17	b 14	c 7
2529	a 18	b 14	c 7
2530	a 19	b 14	c 7
2531	a 20	b 14	c 7
2532	a 21	b 14	c 7
2533	a 22	b 14	c 7
2534	a 23	b 14	c 7
2535	a 24	b 14	c 7
2536	a 25	b 14	c 7
2537	a 1	b 15	c 7
2538	a 2	b 15	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
2539	a 3	b 15	c 7
2540	a 4	b 15	c 7
2541	a 5	b 15	c 7
2542	a 6	b 15	c 7
2543	a 7	b 15	c 7
2544	a 8	b 15	c 7
2545	a 9	b 15	c 7
2546	a 10	b 15	c 7
2547	a 11	b 15	c 7
2548	a 12	b 15	c 7
2549	a 13	b 15	c 7
2550	a 14	b 15	c 7
2551	a 15	b 15	c 7
2552	a 16	b 15	c 7
2553	a 17	b 15	c 7
2554	a 18	b 15	c 7
2555	a 19	b 15	c 7
2556	a 20	b 15	c 7
2557	a 21	b 15	c 7
2558	a 22	b 15	c 7
2559	a 23	b 15	c 7
2560	a 24	b 15	c 7
2561	a 25	b 15	c 7

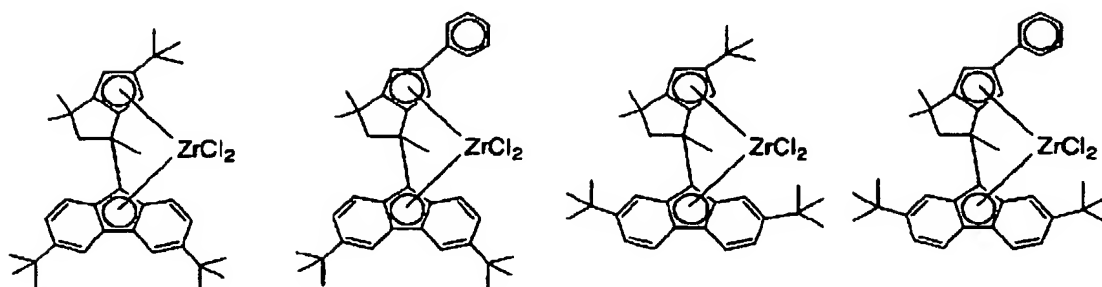
上記の表に従えば、No. 736 のリガンド構造は a 2 - b 1 - c 3 の組み合わせを意味し、金属部分の MQ_2 が $ZrCl_2$ の場合は、下記のメタロセン化合物を例示したことになる。



MQ_2 の具体的な例示としては、 $ZrCl_2$ 、 $ZrBr_2$ 、 $ZrMe_2$ 、 $Zr(OTs)_2$ 、 $Zr(OMs)_2$ 、 $Zr(OTf)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $TiBr_2$ 、 $TiMe_2$ 、 $Ti(OTs)_2$ 、 $Ti(OMs)_2$ 、 $Ti(OTf)_2$ 、 $HfCl_2$ 、 $HfBr_2$ 、 $HfMe_2$ 、 $Hf(OTs)_2$ 、 $Hf(OMs)_2$ 、 $Hf(OTf)_2$ などが挙げられる。

さらに、Cp 環の置換基と、架橋部の置換基が互いに結合して環を形成したメ

タロセン化合物として、例えば下記のような化合物が挙げられる。



上記一般式 (1 a) または (2 a) で表される本発明に係るメタロセン化合物としては、以下のような化合物などが好ましく例示される。

一般式 (1 a) で、 $R^{1'}$ 、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'0}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^6 、 $R^{1'1}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1 a) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が 1-メチル-1-シクロヘキシル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1 a) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{1'0}$ と $R^{1'1}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1 a) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{1'0}$ と $R^{1'1}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1 a) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がメチル、 R^3 が 1, 1-ジメチルプロピ

ル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1a) で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が 1-エチル-1-メチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1a) で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が 1, 1, 3-トリメチルブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1a) で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が 1, 1-ジメチルブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1a) で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} が水素、 R^6 、 R^{11} が *tert*-ブチル、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1a) で、 R^3 、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1a) で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 M がジルコニウム、 Y が炭素、 Q が塩素、 j が 2 であるメタロセン

化合物。

一般式 (1 a) で、 $R^{1'3}$ がメチル、 $R^{1'4}$ がフェニル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1 a) で、 $R^{1'3}$ 、 $R^{1'4}$ がエチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (2 a) で、 R^1 がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'0}$ 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式 (2 a) で、 R^1 がメチル、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式 (2 a) で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'0}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^6 、 $R^{1'1}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式 (2 a) で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式 (2 a) で、 R^3 が *tert*-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'1}$ 、 $R^{1'2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1'0}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。

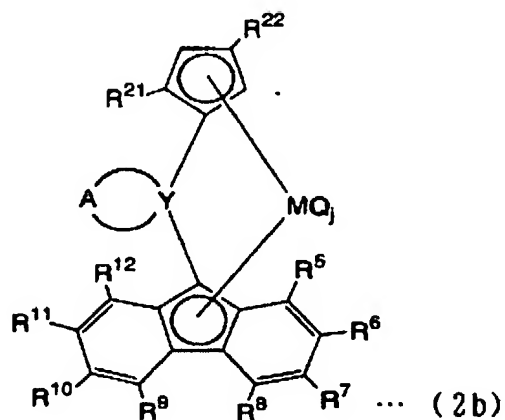
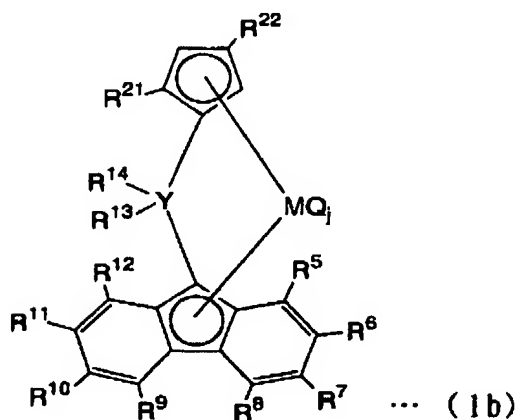
一般式 (2 a) で、 R^3 が 1, 1-ジメチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} が tert-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式 (2 a) で、 R^3 が tert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。

上記一般式 (1 a) または (2 a) で表される本発明に係るメタロセン化合物の製造法は、特に限定されないが、具体的には、例えば上記一般式 (1) または (2) で表されるメタロセン化合物と同様にして製造することができる。

次に下記一般式 (1 b) または (2 b) で表されるメタロセン化合物について説明する。

本発明の他の態様に係るメタロセン化合物は、下記一般式 (1 b) または (2 b) で表される。



一般式 (1 b) または (2 b) において、 R^{21} および R^{22} は、上記一般式 (1) または (2) の R^3 と同義であり、 R^5 ないし R^{14} は、上記一般式 (1) または (2) の R^1 、 R^2 、 R^4 ないし R^{14} と同義であり、A、Y、M、Q および j は、それぞれ上記一般式 (1) または (2) の A、Y、M、Q および j

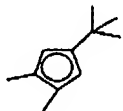
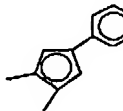
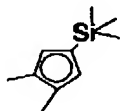
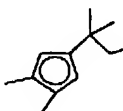
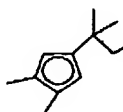
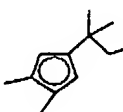
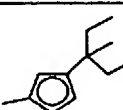
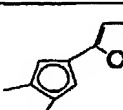

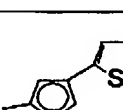
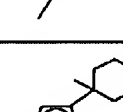
と同義である。

なお、 $R^{2'}$ は立体的に嵩高い置換基であることが好ましく、炭素数 4 以上の置換基であることがより好ましい。

以下に上記一般式 (1 b) または (2 b) で表される本発明に係るメタロセン化合物の具体例を示す。

まずメタロセン化合物の M Q₁ (金属部分) を除いたリガンド構造を、表記上、C p (シクロペンタジエニル環部分)、B r i d g e (架橋部分)、F l u (フルオレニル環部分) の 3 つに分け、それぞれの部分構造の具体例を、およびそれらの組み合わせによるリガンド構造の具体例を以下に示す。なお B r i d g e (架橋部分)、F l u (フルオレニル環部分) は、上記一般式 (1) または (2) で表されるメタロセン化合物の具体例の例示と同様である。

C p の具体例

	a1		a7
	a2		a8
	a3		a9
	a4		a10
	a5		a11
	a6		

リガンド構造の具体例を以下の表に示す。

No.	Cp	Bridge	Flu
1	a 1	b 1	c 1
2	a 2	b 1	c 1
3	a 3	b 1	c 1
4	a 4	b 1	c 1
5	a 5	b 1	c 1
6	a 6	b 1	c 1
7	a 7	b 1	c 1
8	a 8	b 1	c 1
9	a 9	b 1	c 1
10	a 10	b 1	c 1
11	a 11	b 1	c 1
12	a 1	b 2	c 1
13	a 2	b 2	c 1
14	a 3	b 2	c 1
15	a 4	b 2	c 1
16	a 5	b 2	c 1
17	a 6	b 2	c 1
18	a 7	b 2	c 1
19	a 8	b 2	c 1
20	a 9	b 2	c 1
21	a 10	b 2	c 1
22	a 11	b 2	c 1
23	a 1	b 3	c 1
24	a 2	b 3	c 1
25	a 3	b 3	c 1
26	a 4	b 3	c 1
27	a 5	b 3	c 1
28	a 6	b 3	c 1
29	a 7	b 3	c 1
30	a 8	b 3	c 1
31	a 9	b 3	c 1
32	a 10	b 3	c 1
33	a 11	b 3	c 1
34	a 1	b 4	c 1
35	a 2	b 4	c 1
36	a 3	b 4	c 1
37	a 4	b 4	c 1
38	a 5	b 4	c 1
39	a 6	b 4	c 1
40	a 7	b 4	c 1
41	a 8	b 4	c 1
42	a 9	b 4	c 1
43	a 10	b 4	c 1
44	a 11	b 4	c 1
45	a 1	b 5	c 1
46	a 2	b 5	c 1
47	a 3	b 5	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
48	a 4	b 5	c 1
49	a 5	b 5	c 1
50	a 6	b 5	c 1
51	a 7	b 5	c 1
52	a 8	b 5	c 1
53	a 9	b 5	c 1
54	a 10	b 5	c 1
55	a 11	b 5	c 1
56	a 1	b 6	c 1
57	a 2	b 6	c 1
58	a 3	b 6	c 1
59	a 4	b 6	c 1
60	a 5	b 6	c 1
61	a 6	b 6	c 1
62	a 7	b 6	c 1
63	a 8	b 6	c 1
64	a 9	b 6	c 1
65	a 10	b 6	c 1
66	a 11	b 6	c 1
67	a 1	b 7	c 1
68	a 2	b 7	c 1
69	a 3	b 7	c 1
70	a 4	b 7	c 1
71	a 5	b 7	c 1
72	a 6	b 7	c 1
73	a 7	b 7	c 1
74	a 8	b 7	c 1
75	a 9	b 7	c 1
76	a 10	b 7	c 1
77	a 11	b 7	c 1
78	a 1	b 8	c 1
79	a 2	b 8	c 1
80	a 3	b 8	c 1
81	a 4	b 8	c 1
82	a 5	b 8	c 1
83	a 6	b 8	c 1
84	a 7	b 8	c 1
85	a 8	b 8	c 1
86	a 9	b 8	c 1
87	a 10	b 8	c 1
88	a 11	b 8	c 1
89	a 1	b 9	c 1
90	a 2	b 9	c 1
91	a 3	b 9	c 1
92	a 4	b 9	c 1
93	a 5	b 9	c 1
94	a 6	b 9	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
95	a 7	b 9	c 1
96	a 8	b 9	c 1
97	a 9	b 9	c 1
98	a 10	b 9	c 1
99	a 11	b 9	c 1
100	a 1	b 10	c 1
101	a 2	b 10	c 1
102	a 3	b 10	c 1
103	a 4	b 10	c 1
104	a 5	b 10	c 1
105	a 6	b 10	c 1
106	a 7	b 10	c 1
107	a 8	b 10	c 1
108	a 9	b 10	c 1
109	a 10	b 10	c 1
110	a 11	b 10	c 1
111	a 1	b 11	c 1
112	a 2	b 11	c 1
113	a 3	b 11	c 1
114	a 4	b 11	c 1
115	a 5	b 11	c 1
116	a 6	b 11	c 1
117	a 7	b 11	c 1
118	a 8	b 11	c 1
119	a 9	b 11	c 1
120	a 10	b 11	c 1
121	a 11	b 11	c 1
122	a 1	b 12	c 1
123	a 2	b 12	c 1
124	a 3	b 12	c 1
125	a 4	b 12	c 1
126	a 5	b 12	c 1
127	a 6	b 12	c 1
128	a 7	b 12	c 1
129	a 8	b 12	c 1
130	a 9	b 12	c 1
131	a 10	b 12	c 1
132	a 11	b 12	c 1
133	a 1	b 13	c 1
134	a 2	b 13	c 1
135	a 3	b 13	c 1
136	a 4	b 13	c 1
137	a 5	b 13	c 1
138	a 6	b 13	c 1
139	a 7	b 13	c 1
140	a 8	b 13	c 1
141	a 9	b 13	c 1

No.	Cp	Bridge	Flu
142	a 10	b 13	c 1
143	a 11	b 13	c 1
144	a 1	b 14	c 1
145	a 2	b 14	c 1
146	a 3	b 14	c 1
147	a 4	b 14	c 1
148	a 5	b 14	c 1
149	a 6	b 14	c 1
150	a 7	b 14	c 1
151	a 8	b 14	c 1
152	a 9	b 14	c 1
153	a 10	b 14	c 1
154	a 11	b 14	c 1
155	a 1	b 15	c 1
156	a 2	b 15	c 1
157	a 3	b 15	c 1
158	a 4	b 15	c 1
159	a 5	b 15	c 1
160	a 6	b 15	c 1
161	a 7	b 15	c 1
162	a 8	b 15	c 1
163	a 9	b 15	c 1
164	a 10	b 15	c 1
165	a 11	b 15	c 1
166	a 1	b 1	c 2
167	a 2	b 1	c 2
168	a 3	b 1	c 2
169	a 4	b 1	c 2
170	a 5	b 1	c 2
171	a 6	b 1	c 2
172	a 7	b 1	c 2
173	a 8	b 1	c 2
174	a 9	b 1	c 2
175	a 10	b 1	c 2
176	a 11	b 1	c 2
177	a 1	b 2	c 2
178	a 2	b 2	c 2
179	a 3	b 2	c 2
180	a 4	b 2	c 2
181	a 5	b 2	c 2
182	a 6	b 2	c 2
183	a 7	b 2	c 2
184	a 8	b 2	c 2
185	a 9	b 2	c 2
186	a 10	b 2	c 2
187	a 11	b 2	c 2
188	a 1	b 3	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
189	a 2	b 3	c 2
190	a 3	b 3	c 2
191	a 4	b 3	c 2
192	a 5	b 3	c 2
193	a 6	b 3	c 2
194	a 7	b 3	c 2
195	a 8	b 3	c 2
196	a 9	b 3	c 2
197	a 10	b 3	c 2
198	a 11	b 3	c 2
199	a 1	b 4	c 2
200	a 2	b 4	c 2
201	a 3	b 4	c 2
202	a 4	b 4	c 2
203	a 5	b 4	c 2
204	a 6	b 4	c 2
205	a 7	b 4	c 2
206	a 8	b 4	c 2
207	a 9	b 4	c 2
208	a 10	b 4	c 2
209	a 11	b 4	c 2
210	a 1	b 5	c 2
211	a 2	b 5	c 2
212	a 3	b 5	c 2
213	a 4	b 5	c 2
214	a 5	b 5	c 2
215	a 6	b 5	c 2
216	a 7	b 5	c 2
217	a 8	b 5	c 2
218	a 9	b 5	c 2
219	a 10	b 5	c 2
220	a 11	b 5	c 2
221	a 1	b 6	c 2
222	a 2	b 6	c 2
223	a 3	b 6	c 2
224	a 4	b 6	c 2
225	a 5	b 6	c 2
226	a 6	b 6	c 2
227	a 7	b 6	c 2
228	a 8	b 6	c 2
229	a 9	b 6	c 2
230	a 10	b 6	c 2
231	a 11	b 6	c 2
232	a 1	b 7	c 2
233	a 2	b 7	c 2
234	a 3	b 7	c 2
235	a 4	b 7	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
236	a 5	b 7	c 2
237	a 6	b 7	c 2
238	a 7	b 7	c 2
239	a 8	b 7	c 2
240	a 9	b 7	c 2
241	a 10	b 7	c 2
242	a 11	b 7	c 2
243	a 1	b 8	c 2
244	a 2	b 8	c 2
245	a 3	b 8	c 2
246	a 4	b 8	c 2
247	a 5	b 8	c 2
248	a 6	b 8	c 2
249	a 7	b 8	c 2
250	a 8	b 8	c 2
251	a 9	b 8	c 2
252	a 10	b 8	c 2
253	a 11	b 8	c 2
254	a 1	b 9	c 2
255	a 2	b 9	c 2
256	a 3	b 9	c 2
257	a 4	b 9	c 2
258	a 5	b 9	c 2
259	a 6	b 9	c 2
260	a 7	b 9	c 2
261	a 8	b 9	c 2
262	a 9	b 9	c 2
263	a 10	b 9	c 2
264	a 11	b 9	c 2
265	a 1	b 10	c 2
266	a 2	b 10	c 2
267	a 3	b 10	c 2
268	a 4	b 10	c 2
269	a 5	b 10	c 2
270	a 6	b 10	c 2
271	a 7	b 10	c 2
272	a 8	b 10	c 2
273	a 9	b 10	c 2
274	a 10	b 10	c 2
275	a 11	b 10	c 2
276	a 1	b 11	c 2
277	a 2	b 11	c 2
278	a 3	b 11	c 2
279	a 4	b 11	c 2
280	a 5	b 11	c 2
281	a 6	b 11	c 2
282	a 7	b 11	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
283	a 8	b 11	c 2
284	a 9	b 11	c 2
285	a 10	b 11	c 2
286	a 11	b 11	c 2
287	a 1	b 12	c 2
288	a 2	b 12	c 2
289	a 3	b 12	c 2
290	a 4	b 12	c 2
291	a 5	b 12	c 2
292	a 6	b 12	c 2
293	a 7	b 12	c 2
294	a 8	b 12	c 2
295	a 9	b 12	c 2
296	a 10	b 12	c 2
297	a 11	b 12	c 2
298	a 1	b 13	c 2
299	a 2	b 13	c 2
300	a 3	b 13	c 2
301	a 4	b 13	c 2
302	a 5	b 13	c 2
303	a 6	b 13	c 2
304	a 7	b 13	c 2
305	a 8	b 13	c 2
306	a 9	b 13	c 2
307	a 10	b 13	c 2
308	a 11	b 13	c 2
309	a 1	b 14	c 2
310	a 2	b 14	c 2
311	a 3	b 14	c 2
312	a 4	b 14	c 2
313	a 5	b 14	c 2
314	a 6	b 14	c 2
315	a 7	b 14	c 2
316	a 8	b 14	c 2
317	a 9	b 14	c 2
318	a 10	b 14	c 2
319	a 11	b 14	c 2
320	a 1	b 15	c 2
321	a 2	b 15	c 2
322	a 3	b 15	c 2
323	a 4	b 15	c 2
324	a 5	b 15	c 2
325	a 6	b 15	c 2
326	a 7	b 15	c 2
327	a 8	b 15	c 2
328	a 9	b 15	c 2
329	a 10	b 15	c 2

No.	Cp	Bridge	Flu
330	a 11	b 15	c 2
331	a 1	b 1	c 3
332	a 2	b 1	c 3
333	a 3	b 1	c 3
334	a 4	b 1	c 3
335	a 5	b 1	c 3
336	a 6	b 1	c 3
337	a 7	b 1	c 3
338	a 8	b 1	c 3
339	a 9	b 1	c 3
340	a 10	b 1	c 3
341	a 11	b 1	c 3
342	a 1	b 2	c 3
343	a 2	b 2	c 3
344	a 3	b 2	c 3
345	a 4	b 2	c 3
346	a 5	b 2	c 3
347	a 6	b 2	c 3
348	a 7	b 2	c 3
349	a 8	b 2	c 3
350	a 9	b 2	c 3
351	a 10	b 2	c 3
352	a 11	b 2	c 3
353	a 1	b 3	c 3
354	a 2	b 3	c 3
355	a 3	b 3	c 3
356	a 4	b 3	c 3
357	a 5	b 3	c 3
358	a 6	b 3	c 3
359	a 7	b 3	c 3
360	a 8	b 3	c 3
361	a 9	b 3	c 3
362	a 10	b 3	c 3
363	a 11	b 3	c 3
364	a 1	b 4	c 3
365	a 2	b 4	c 3
366	a 3	b 4	c 3
367	a 4	b 4	c 3
368	a 5	b 4	c 3
369	a 6	b 4	c 3
370	a 7	b 4	c 3
371	a 8	b 4	c 3
372	a 9	b 4	c 3
373	a 10	b 4	c 3
374	a 11	b 4	c 3
375	a 1	b 5	c 3
376	a 2	b 5	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
377	a 3	b 5	c 3
378	a 4	b 5	c 3
379	a 5	b 5	c 3
380	a 6	b 5	c 3
381	a 7	b 5	c 3
382	a 8	b 5	c 3
383	a 9	b 5	c 3
384	a 10	b 5	c 3
385	a 11	b 5	c 3
386	a 1	b 6	c 3
387	a 2	b 6	c 3
388	a 3	b 6	c 3
389	a 4	b 6	c 3
390	a 5	b 6	c 3
391	a 6	b 6	c 3
392	a 7	b 6	c 3
393	a 8	b 6	c 3
394	a 9	b 6	c 3
395	a 10	b 6	c 3
396	a 11	b 6	c 3
397	a 1	b 7	c 3
398	a 2	b 7	c 3
399	a 3	b 7	c 3
400	a 4	b 7	c 3
401	a 5	b 7	c 3
402	a 6	b 7	c 3
403	a 7	b 7	c 3
404	a 8	b 7	c 3
405	a 9	b 7	c 3
406	a 10	b 7	c 3
407	a 11	b 7	c 3
408	a 1	b 8	c 3
409	a 2	b 8	c 3
410	a 3	b 8	c 3
411	a 4	b 8	c 3
412	a 5	b 8	c 3
413	a 6	b 8	c 3
414	a 7	b 8	c 3
415	a 8	b 8	c 3
416	a 9	b 8	c 3
417	a 10	b 8	c 3
418	a 11	b 8	c 3
419	a 1	b 9	c 3
420	a 2	b 9	c 3
421	a 3	b 9	c 3
422	a 4	b 9	c 3
423	a 5	b 9	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
424	a 6	b 9	c 3
425	a 7	b 9	c 3
426	a 8	b 9	c 3
427	a 9	b 9	c 3
428	a 10	b 9	c 3
429	a 11	b 9	c 3
430	a 1	b 10	c 3
431	a 2	b 10	c 3
432	a 3	b 10	c 3
433	a 4	b 10	c 3
434	a 5	b 10	c 3
435	a 6	b 10	c 3
436	a 7	b 10	c 3
437	a 8	b 10	c 3
438	a 9	b 10	c 3
439	a 10	b 10	c 3
440	a 11	b 10	c 3
441	a 1	b 11	c 3
442	a 2	b 11	c 3
443	a 3	b 11	c 3
444	a 4	b 11	c 3
445	a 5	b 11	c 3
446	a 6	b 11	c 3
447	a 7	b 11	c 3
448	a 8	b 11	c 3
449	a 9	b 11	c 3
450	a 10	b 11	c 3
451	a 11	b 11	c 3
452	a 1	b 12	c 3
453	a 2	b 12	c 3
454	a 3	b 12	c 3
455	a 4	b 12	c 3
456	a 5	b 12	c 3
457	a 6	b 12	c 3
458	a 7	b 12	c 3
459	a 8	b 12	c 3
460	a 9	b 12	c 3
461	a 10	b 12	c 3
462	a 11	b 12	c 3
463	a 1	b 13	c 3
464	a 2	b 13	c 3
465	a 3	b 13	c 3
466	a 4	b 13	c 3
467	a 5	b 13	c 3
468	a 6	b 13	c 3
469	a 7	b 13	c 3
470	a 8	b 13	c 3

No.	Cp	Bridge	Flu
471	a 9	b 13	c 3
472	a 10	b 13	c 3
473	a 11	b 13	c 3
474	a 1	b 14	c 3
475	a 2	b 14	c 3
476	a 3	b 14	c 3
477	a 4	b 14	c 3
478	a 5	b 14	c 3
479	a 6	b 14	c 3
480	a 7	b 14	c 3
481	a 8	b 14	c 3
482	a 9	b 14	c 3
483	a 10	b 14	c 3
484	a 11	b 14	c 3
485	a 1	b 15	c 3
486	a 2	b 15	c 3
487	a 3	b 15	c 3
488	a 4	b 15	c 3
489	a 5	b 15	c 3
490	a 6	b 15	c 3
491	a 7	b 15	c 3
492	a 8	b 15	c 3
493	a 9	b 15	c 3
494	a 10	b 15	c 3
495	a 11	b 15	c 3
496	a 1	b 1	c 4
497	a 2	b 1	c 4
498	a 3	b 1	c 4
499	a 4	b 1	c 4
500	a 5	b 1	c 4
501	a 6	b 1	c 4
502	a 7	b 1	c 4
503	a 8	b 1	c 4
504	a 9	b 1	c 4
505	a 10	b 1	c 4
506	a 11	b 1	c 4
507	a 1	b 2	c 4
508	a 2	b 2	c 4
509	a 3	b 2	c 4
510	a 4	b 2	c 4
511	a 5	b 2	c 4
512	a 6	b 2	c 4
513	a 7	b 2	c 4
514	a 8	b 2	c 4
515	a 9	b 2	c 4
516	a 10	b 2	c 4
517	a 11	b 2	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
518	a 1	b 3	c 4
519	a 2	b 3	c 4
520	a 3	b 3	c 4
521	a 4	b 3	c 4
522	a 5	b 3	c 4
523	a 6	b 3	c 4
524	a 7	b 3	c 4
525	a 8	b 3	c 4
526	a 9	b 3	c 4
527	a 10	b 3	c 4
528	a 11	b 3	c 4
529	a 1	b 4	c 4
530	a 2	b 4	c 4
531	a 3	b 4	c 4
532	a 4	b 4	c 4
533	a 5	b 4	c 4
534	a 6	b 4	c 4
535	a 7	b 4	c 4
536	a 8	b 4	c 4
537	a 9	b 4	c 4
538	a 10	b 4	c 4
539	a 11	b 4	c 4
540	a 1	b 5	c 4
541	a 2	b 5	c 4
542	a 3	b 5	c 4
543	a 4	b 5	c 4
544	a 5	b 5	c 4
545	a 6	b 5	c 4
546	a 7	b 5	c 4
547	a 8	b 5	c 4
548	a 9	b 5	c 4
549	a 10	b 5	c 4
550	a 11	b 5	c 4
551	a 1	b 6	c 4
552	a 2	b 6	c 4
553	a 3	b 6	c 4
554	a 4	b 6	c 4
555	a 5	b 6	c 4
556	a 6	b 6	c 4
557	a 7	b 6	c 4
558	a 8	b 6	c 4
559	a 9	b 6	c 4
560	a 10	b 6	c 4
561	a 11	b 6	c 4
562	a 1	b 7	c 4
563	a 2	b 7	c 4
564	a 3	b 7	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
565	a 4	b 7	c 4
566	a 5	b 7	c 4
567	a 6	b 7	c 4
568	a 7	b 7	c 4
569	a 8	b 7	c 4
570	a 9	b 7	c 4
571	a 10	b 7	c 4
572	a 11	b 7	c 4
573	a 1	b 8	c 4
574	a 2	b 8	c 4
575	a 3	b 8	c 4
576	a 4	b 8	c 4
577	a 5	b 8	c 4
578	a 6	b 8	c 4
579	a 7	b 8	c 4
580	a 8	b 8	c 4
581	a 9	b 8	c 4
582	a 10	b 8	c 4
583	a 11	b 8	c 4
584	a 1	b 9	c 4
585	a 2	b 9	c 4
586	a 3	b 9	c 4
587	a 4	b 9	c 4
588	a 5	b 9	c 4
589	a 6	b 9	c 4
590	a 7	b 9	c 4
591	a 8	b 9	c 4
592	a 9	b 9	c 4
593	a 10	b 9	c 4
594	a 11	b 9	c 4
595	a 1	b 10	c 4
596	a 2	b 10	c 4
597	a 3	b 10	c 4
598	a 4	b 10	c 4
599	a 5	b 10	c 4
600	a 6	b 10	c 4
601	a 7	b 10	c 4
602	a 8	b 10	c 4
603	a 9	b 10	c 4
604	a 10	b 10	c 4
605	a 11	b 10	c 4
606	a 1	b 11	c 4
607	a 2	b 11	c 4
608	a 3	b 11	c 4
609	a 4	b 11	c 4
610	a 5	b 11	c 4
611	a 6	b 11	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
612	a 7	b 11	c 4
613	a 8	b 11	c 4
614	a 9	b 11	c 4
615	a 10	b 11	c 4
616	a 11	b 11	c 4
617	a 1	b 12	c 4
618	a 2	b 12	c 4
619	a 3	b 12	c 4
620	a 4	b 12	c 4
621	a 5	b 12	c 4
622	a 6	b 12	c 4
623	a 7	b 12	c 4
624	a 8	b 12	c 4
625	a 9	b 12	c 4
626	a 10	b 12	c 4
627	a 11	b 12	c 4
628	a 1	b 13	c 4
629	a 2	b 13	c 4
630	a 3	b 13	c 4
631	a 4	b 13	c 4
632	a 5	b 13	c 4
633	a 6	b 13	c 4
634	a 7	b 13	c 4
635	a 8	b 13	c 4
636	a 9	b 13	c 4
637	a 10	b 13	c 4
638	a 11	b 13	c 4
639	a 1	b 14	c 4
640	a 2	b 14	c 4
641	a 3	b 14	c 4
642	a 4	b 14	c 4
643	a 5	b 14	c 4
644	a 6	b 14	c 4
645	a 7	b 14	c 4
646	a 8	b 14	c 4
647	a 9	b 14	c 4
648	a 10	b 14	c 4
649	a 11	b 14	c 4
650	a 1	b 15	c 4
651	a 2	b 15	c 4
652	a 3	b 15	c 4
653	a 4	b 15	c 4
654	a 5	b 15	c 4
655	a 6	b 15	c 4
656	a 7	b 15	c 4
657	a 8	b 15	c 4
658	a 9	b 15	c 4

No.	Cp	Bridge	Flu
659	a 10	b 15	c 4
660	a 11	b 15	c 4
661	a 1	b 1	c 5
662	a 2	b 1	c 5
663	a 3	b 1	c 5
664	a 4	b 1	c 5
665	a 5	b 1	c 5
666	a 6	b 1	c 5
667	a 7	b 1	c 5
668	a 8	b 1	c 5
669	a 9	b 1	c 5
670	a 10	b 1	c 5
671	a 11	b 1	c 5
672	a 1	b 2	c 5
673	a 2	b 2	c 5
674	a 3	b 2	c 5
675	a 4	b 2	c 5
676	a 5	b 2	c 5
677	a 6	b 2	c 5
678	a 7	b 2	c 5
679	a 8	b 2	c 5
680	a 9	b 2	c 5
681	a 10	b 2	c 5
682	a 11	b 2	c 5
683	a 1	b 3	c 5
684	a 2	b 3	c 5
685	a 3	b 3	c 5
686	a 4	b 3	c 5
687	a 5	b 3	c 5
688	a 6	b 3	c 5
689	a 7	b 3	c 5
690	a 8	b 3	c 5
691	a 9	b 3	c 5
692	a 10	b 3	c 5
693	a 11	b 3	c 5
694	a 1	b 4	c 5
695	a 2	b 4	c 5
696	a 3	b 4	c 5
697	a 4	b 4	c 5
698	a 5	b 4	c 5
699	a 6	b 4	c 5
700	a 7	b 4	c 5
701	a 8	b 4	c 5
702	a 9	b 4	c 5
703	a 10	b 4	c 5
704	a 11	b 4	c 5
705	a 1	b 5	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
706	a 2	b 5	c 5
707	a 3	b 5	c 5
708	a 4	b 5	c 5
709	a 5	b 5	c 5
710	a 6	b 5	c 5
711	a 7	b 5	c 5
712	a 8	b 5	c 5
713	a 9	b 5	c 5
714	a 10	b 5	c 5
715	a 11	b 5	c 5
716	a 1	b 6	c 5
717	a 2	b 6	c 5
718	a 3	b 6	c 5
719	a 4	b 6	c 5
720	a 5	b 6	c 5
721	a 6	b 6	c 5
722	a 7	b 6	c 5
723	a 8	b 6	c 5
724	a 9	b 6	c 5
725	a 10	b 6	c 5
726	a 11	b 6	c 5
727	a 1	b 7	c 5
728	a 2	b 7	c 5
729	a 3	b 7	c 5
730	a 4	b 7	c 5
731	a 5	b 7	c 5
732	a 6	b 7	c 5
733	a 7	b 7	c 5
734	a 8	b 7	c 5
735	a 9	b 7	c 5
736	a 10	b 7	c 5
737	a 11	b 7	c 5
738	a 1	b 8	c 5
739	a 2	b 8	c 5
740	a 3	b 8	c 5
741	a 4	b 8	c 5
742	a 5	b 8	c 5
743	a 6	b 8	c 5
744	a 7	b 8	c 5
745	a 8	b 8	c 5
746	a 9	b 8	c 5
747	a 10	b 8	c 5
748	a 11	b 8	c 5
749	a 1	b 9	c 5
750	a 2	b 9	c 5
751	a 3	b 9	c 5
752	a 4	b 9	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
753	a 5	b 9	c 5
754	a 6	b 9	c 5
755	a 7	b 9	c 5
756	a 8	b 9	c 5
757	a 9	b 9	c 5
758	a 10	b 9	c 5
759	a 11	b 9	c 5
760	a 1	b 10	c 5
761	a 2	b 10	c 5
762	a 3	b 10	c 5
763	a 4	b 10	c 5
764	a 5	b 10	c 5
765	a 6	b 10	c 5
766	a 7	b 10	c 5
767	a 8	b 10	c 5
768	a 9	b 10	c 5
769	a 10	b 10	c 5
770	a 11	b 10	c 5
771	a 1	b 11	c 5
772	a 2	b 11	c 5
773	a 3	b 11	c 5
774	a 4	b 11	c 5
775	a 5	b 11	c 5
776	a 6	b 11	c 5
777	a 7	b 11	c 5
778	a 8	b 11	c 5
779	a 9	b 11	c 5
780	a 10	b 11	c 5
781	a 11	b 11	c 5
782	a 1	b 12	c 5
783	a 2	b 12	c 5
784	a 3	b 12	c 5
785	a 4	b 12	c 5
786	a 5	b 12	c 5
787	a 6	b 12	c 5
788	a 7	b 12	c 5
789	a 8	b 12	c 5
790	a 9	b 12	c 5
791	a 10	b 12	c 5
792	a 11	b 12	c 5
793	a 1	b 13	c 5
794	a 2	b 13	c 5
795	a 3	b 13	c 5
796	a 4	b 13	c 5
797	a 5	b 13	c 5
798	a 6	b 13	c 5
799	a 7	b 13	c 5

No.	Cp	Bridge	Flu
800	a 8	b 13	c 5
801	a 9	b 13	c 5
802	a 10	b 13	c 5
803	a 11	b 13	c 5
804	a 1	b 14	c 5
805	a 2	b 14	c 5
806	a 3	b 14	c 5
807	a 4	b 14	c 5
808	a 5	b 14	c 5
809	a 6	b 14	c 5
810	a 7	b 14	c 5
811	a 8	b 14	c 5
812	a 9	b 14	c 5
813	a 10	b 14	c 5
814	a 11	b 14	c 5
815	a 1	b 15	c 5
816	a 2	b 15	c 5
817	a 3	b 15	c 5
818	a 4	b 15	c 5
819	a 5	b 15	c 5
820	a 6	b 15	c 5
821	a 7	b 15	c 5
822	a 8	b 15	c 5
823	a 9	b 15	c 5
824	a 10	b 15	c 5
825	a 11	b 15	c 5
826	a 1	b 1	c 6
827	a 2	b 1	c 6
828	a 3	b 1	c 6
829	a 4	b 1	c 6
830	a 5	b 1	c 6
831	a 6	b 1	c 6
832	a 7	b 1	c 6
833	a 8	b 1	c 6
834	a 9	b 1	c 6
835	a 10	b 1	c 6
836	a 11	b 1	c 6
837	a 1	b 2	c 6
838	a 2	b 2	c 6
839	a 3	b 2	c 6
840	a 4	b 2	c 6
841	a 5	b 2	c 6
842	a 6	b 2	c 6
843	a 7	b 2	c 6
844	a 8	b 2	c 6
845	a 9	b 2	c 6
846	a 10	b 2	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
847	a 11	b 2	c 6
848	a 1	b 3	c 6
849	a 2	b 3	c 6
850	a 3	b 3	c 6
851	a 4	b 3	c 6
852	a 5	b 3	c 6
853	a 6	b 3	c 6
854	a 7	b 3	c 6
855	a 8	b 3	c 6
856	a 9	b 3	c 6
857	a 10	b 3	c 6
858	a 11	b 3	c 6
859	a 1	b 4	c 6
860	a 2	b 4	c 6
861	a 3	b 4	c 6
862	a 4	b 4	c 6
863	a 5	b 4	c 6
864	a 6	b 4	c 6
865	a 7	b 4	c 6
866	a 8	b 4	c 6
867	a 9	b 4	c 6
868	a 10	b 4	c 6
869	a 11	b 4	c 6
870	a 1	b 5	c 6
871	a 2	b 5	c 6
872	a 3	b 5	c 6
873	a 4	b 5	c 6
874	a 5	b 5	c 6
875	a 6	b 5	c 6
876	a 7	b 5	c 6
877	a 8	b 5	c 6
878	a 9	b 5	c 6
879	a 10	b 5	c 6
880	a 11	b 5	c 6
881	a 1	b 6	c 6
882	a 2	b 6	c 6
883	a 3	b 6	c 6
884	a 4	b 6	c 6
885	a 5	b 6	c 6
886	a 6	b 6	c 6
887	a 7	b 6	c 6
888	a 8	b 6	c 6
889	a 9	b 6	c 6
890	a 10	b 6	c 6
891	a 11	b 6	c 6
892	a 1	b 7	c 6
893	a 2	b 7	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
894	a 3	b 7	c 6
895	a 4	b 7	c 6
896	a 5	b 7	c 6
897	a 6	b 7	c 6
898	a 7	b 7	c 6
899	a 8	b 7	c 6
900	a 9	b 7	c 6
901	a 10	b 7	c 6
902	a 11	b 7	c 6
903	a 1	b 8	c 6
904	a 2	b 8	c 6
905	a 3	b 8	c 6
906	a 4	b 8	c 6
907	a 5	b 8	c 6
908	a 6	b 8	c 6
909	a 7	b 8	c 6
910	a 8	b 8	c 6
911	a 9	b 8	c 6
912	a 10	b 8	c 6
913	a 11	b 8	c 6
914	a 1	b 9	c 6
915	a 2	b 9	c 6
916	a 3	b 9	c 6
917	a 4	b 9	c 6
918	a 5	b 9	c 6
919	a 6	b 9	c 6
920	a 7	b 9	c 6
921	a 8	b 9	c 6
922	a 9	b 9	c 6
923	a 10	b 9	c 6
924	a 11	b 9	c 6
925	a 1	b 10	c 6
926	a 2	b 10	c 6
927	a 3	b 10	c 6
928	a 4	b 10	c 6
929	a 5	b 10	c 6
930	a 6	b 10	c 6
931	a 7	b 10	c 6
932	a 8	b 10	c 6
933	a 9	b 10	c 6
934	a 10	b 10	c 6
935	a 11	b 10	c 6
936	a 1	b 11	c 6
937	a 2	b 11	c 6
938	a 3	b 11	c 6
939	a 4	b 11	c 6
940	a 5	b 11	c 6

No.	Cp	Bridge	Flu
941	a 6	b 11	c 6
942	a 7	b 11	c 6
943	a 8	b 11	c 6
944	a 9	b 11	c 6
945	a 10	b 11	c 6
946	a 11	b 11	c 6
947	a 1	b 12	c 6
948	a 2	b 12	c 6
949	a 3	b 12	c 6
950	a 4	b 12	c 6
951	a 5	b 12	c 6
952	a 6	b 12	c 6
953	a 7	b 12	c 6
954	a 8	b 12	c 6
955	a 9	b 12	c 6
956	a 10	b 12	c 6
957	a 11	b 12	c 6
958	a 1	b 13	c 6
959	a 2	b 13	c 6
960	a 3	b 13	c 6
961	a 4	b 13	c 6
962	a 5	b 13	c 6
963	a 6	b 13	c 6
964	a 7	b 13	c 6
965	a 8	b 13	c 6
966	a 9	b 13	c 6
967	a 10	b 13	c 6
968	a 11	b 13	c 6
969	a 1	b 14	c 6
970	a 2	b 14	c 6
971	a 3	b 14	c 6
972	a 4	b 14	c 6
973	a 5	b 14	c 6
974	a 6	b 14	c 6
975	a 7	b 14	c 6
976	a 8	b 14	c 6
977	a 9	b 14	c 6
978	a 10	b 14	c 6
979	a 11	b 14	c 6
980	a 1	b 15	c 6
981	a 2	b 15	c 6
982	a 3	b 15	c 6
983	a 4	b 15	c 6
984	a 5	b 15	c 6
985	a 6	b 15	c 6
986	a 7	b 15	c 6
987	a 8	b 15	c 6

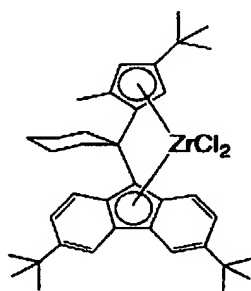
No.	Cp	Bridge	Flu
988	a 9	b 15	c 6
989	a 10	b 15	c 6
990	a 11	b 15	c 6
991	a 1	b 1	c 7
992	a 2	b 1	c 7
993	a 3	b 1	c 7
994	a 4	b 1	c 7
995	a 5	b 1	c 7
996	a 6	b 1	c 7
997	a 7	b 1	c 7
998	a 8	b 1	c 7
999	a 9	b 1	c 7
1000	a 10	b 1	c 7
1001	a 11	b 1	c 7
1002	a 1	b 2	c 7
1003	a 2	b 2	c 7
1004	a 3	b 2	c 7
1005	a 4	b 2	c 7
1006	a 5	b 2	c 7
1007	a 6	b 2	c 7
1008	a 7	b 2	c 7
1009	a 8	b 2	c 7
1010	a 9	b 2	c 7
1011	a 10	b 2	c 7
1012	a 11	b 2	c 7
1013	a 1	b 3	c 7
1014	a 2	b 3	c 7
1015	a 3	b 3	c 7
1016	a 4	b 3	c 7
1017	a 5	b 3	c 7
1018	a 6	b 3	c 7
1019	a 7	b 3	c 7
1020	a 8	b 3	c 7
1021	a 9	b 3	c 7
1022	a 10	b 3	c 7
1023	a 11	b 3	c 7
1024	a 1	b 4	c 7
1025	a 2	b 4	c 7
1026	a 3	b 4	c 7
1027	a 4	b 4	c 7
1028	a 5	b 4	c 7
1029	a 6	b 4	c 7
1030	a 7	b 4	c 7
1031	a 8	b 4	c 7
1032	a 9	b 4	c 7
1033	a 10	b 4	c 7
1034	a 11	b 4	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
1035	a 1	b 5	c 7
1036	a 2	b 5	c 7
1037	a 3	b 5	c 7
1038	a 4	b 5	c 7
1039	a 5	b 5	c 7
1040	a 6	b 5	c 7
1041	a 7	b 5	c 7
1042	a 8	b 5	c 7
1043	a 9	b 5	c 7
1044	a 10	b 5	c 7
1045	a 11	b 5	c 7
1046	a 1	b 6	c 7
1047	a 2	b 6	c 7
1048	a 3	b 6	c 7
1049	a 4	b 6	c 7
1050	a 5	b 6	c 7
1051	a 6	b 6	c 7
1052	a 7	b 6	c 7
1053	a 8	b 6	c 7
1054	a 9	b 6	c 7
1055	a 10	b 6	c 7
1056	a 11	b 6	c 7
1057	a 1	b 7	c 7
1058	a 2	b 7	c 7
1059	a 3	b 7	c 7
1060	a 4	b 7	c 7
1061	a 5	b 7	c 7
1062	a 6	b 7	c 7
1063	a 7	b 7	c 7
1064	a 8	b 7	c 7
1065	a 9	b 7	c 7
1066	a 10	b 7	c 7
1067	a 11	b 7	c 7
1068	a 1	b 8	c 7
1069	a 2	b 8	c 7
1070	a 3	b 8	c 7
1071	a 4	b 8	c 7
1072	a 5	b 8	c 7
1073	a 6	b 8	c 7
1074	a 7	b 8	c 7
1075	a 8	b 8	c 7
1076	a 9	b 8	c 7
1077	a 10	b 8	c 7
1078	a 11	b 8	c 7
1079	a 1	b 9	c 7
1080	a 2	b 9	c 7
1081	a 3	b 9	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
1082	a 4	b 9	c 7
1083	a 5	b 9	c 7
1084	a 6	b 9	c 7
1085	a 7	b 9	c 7
1086	a 8	b 9	c 7
1087	a 9	b 9	c 7
1088	a 10	b 9	c 7
1089	a 11	b 9	c 7
1090	a 1	b 10	c 7
1091	a 2	b 10	c 7
1092	a 3	b 10	c 7
1093	a 4	b 10	c 7
1094	a 5	b 10	c 7
1095	a 6	b 10	c 7
1096	a 7	b 10	c 7
1097	a 8	b 10	c 7
1098	a 9	b 10	c 7
1099	a 10	b 10	c 7
1100	a 11	b 10	c 7
1101	a 1	b 11	c 7
1102	a 2	b 11	c 7
1103	a 3	b 11	c 7
1104	a 4	b 11	c 7
1105	a 5	b 11	c 7
1106	a 6	b 11	c 7
1107	a 7	b 11	c 7
1108	a 8	b 11	c 7
1109	a 9	b 11	c 7
1110	a 10	b 11	c 7
1111	a 11	b 11	c 7
1112	a 1	b 12	c 7
1113	a 2	b 12	c 7
1114	a 3	b 12	c 7
1115	a 4	b 12	c 7
1116	a 5	b 12	c 7
1117	a 6	b 12	c 7
1118	a 7	b 12	c 7
1119	a 8	b 12	c 7
1120	a 9	b 12	c 7
1121	a 10	b 12	c 7
1122	a 11	b 12	c 7
1123	a 1	b 13	c 7
1124	a 2	b 13	c 7
1125	a 3	b 13	c 7
1126	a 4	b 13	c 7
1127	a 5	b 13	c 7
1128	a 6	b 13	c 7

No.	Cp	Bridge	Flu
1129	a 7	b 13	c 7
1130	a 8	b 13	c 7
1131	a 9	b 13	c 7
1132	a 10	b 13	c 7
1133	a 11	b 13	c 7
1134	a 1	b 14	c 7
1135	a 2	b 14	c 7
1136	a 3	b 14	c 7
1137	a 4	b 14	c 7
1138	a 5	b 14	c 7
1139	a 6	b 14	c 7
1140	a 7	b 14	c 7
1141	a 8	b 14	c 7
1142	a 9	b 14	c 7
1143	a 10	b 14	c 7
1144	a 11	b 14	c 7
1145	a 1	b 15	c 7
1146	a 2	b 15	c 7
1147	a 3	b 15	c 7
1148	a 4	b 15	c 7
1149	a 5	b 15	c 7
1150	a 6	b 15	c 7
1151	a 7	b 15	c 7
1152	a 8	b 15	c 7
1153	a 9	b 15	c 7
1154	a 10	b 15	c 7
1155	a 11	b 15	c 7

上記の表に従えば、No. 331のリガンド構造はa1-b1-c3の組み合わせを意味し、MQ₂がZrCl₂の場合は、下記のメタロセン化合物を例示したことになる。



MQ₂の具体的な例示としては、ZrCl₂、ZrBr₂、ZrMe₂、Zr(OTs)₂、Zr(OMs)₂、Zr(OTf)₂、TiCl₂、TiBr₂、TiMe₂、Ti(OTs)₂、Ti(OMs)₂、Ti(OTf)₂、HfCl₂、HfBr₂、HfMe₂、Hf(OTs)₂、Hf(OMs)₂、Hf

(O T f) : などが挙げられる。

上記一般式 (1 b) または (2 b) で表される本発明に係るメタロセン化合物としては、以下のような化合物などが好ましく例示される。

一般式 (1 b) で $R^{2\ 1}$ 、 $R^{1\ 3}$ 、 $R^{1\ 4}$ がメチル、 $R^{2\ 2}$ が *tert*-ブチル、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1\ 0}$ 、 $R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ が水素、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1 b) で、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{1\ 3}$ 、 $R^{1\ 4}$ がメチル、 $R^{2\ 2}$ が *tert*-ブチル、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1\ 0}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (1 b) で、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{1\ 3}$ 、 $R^{1\ 4}$ がメチル、 $R^{2\ 2}$ が *tert*-ブチル、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1\ 0}$ 、 $R^{1\ 2}$ が水素、 R^6 、 $R^{1\ 1}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2 であるメタロセン化合物。

一般式 (2 b) で、 $R^{2\ 1}$ がメチル、 $R^{2\ 2}$ が *tert*-ブチル、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1\ 0}$ 、 $R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ が水素、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)-$ であるメタロセン化合物。

一般式 (2 b) で、 $R^{2\ 1}$ がメチル、 $R^{2\ 2}$ が *tert*-ブチル、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ が水素、 R^7 、 $R^{1\ 0}$ が *tert*-ブチル、M がジルコニウム、Y が炭素、Q が塩素、j が 2、A が $-(CH_2)-$ であるメタロセン化合物。

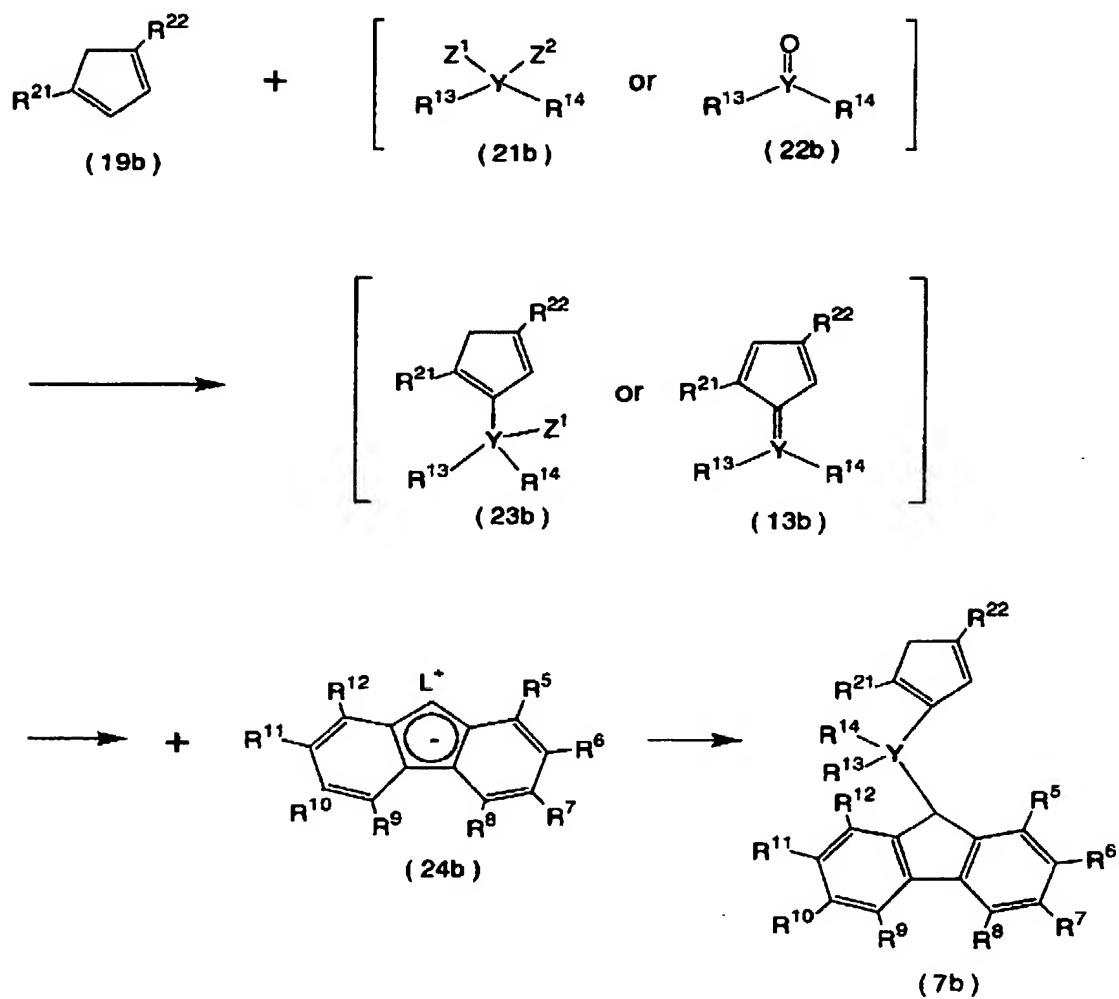
上記一般式 (1 b) または (2 b) で表される本発明に係るメタロセン化合物を製造する方法としては、特に限定されないが、具体的には、例えば以下の方法で製造することができる。

本発明に係るメタロセン化合物の製造法は、一般式 (1 b) または (2 b) で表されるメタロセン化合物を、 R^1 と R^2 が隣り合った異性体化合物を混入させないように、選択的に製造する。この目的を達成するためには、メタロセン化合物の配位子前駆体などを、選択的に製造することが必要となる。そのような製造法を以下具体的に例を挙げて説明する。

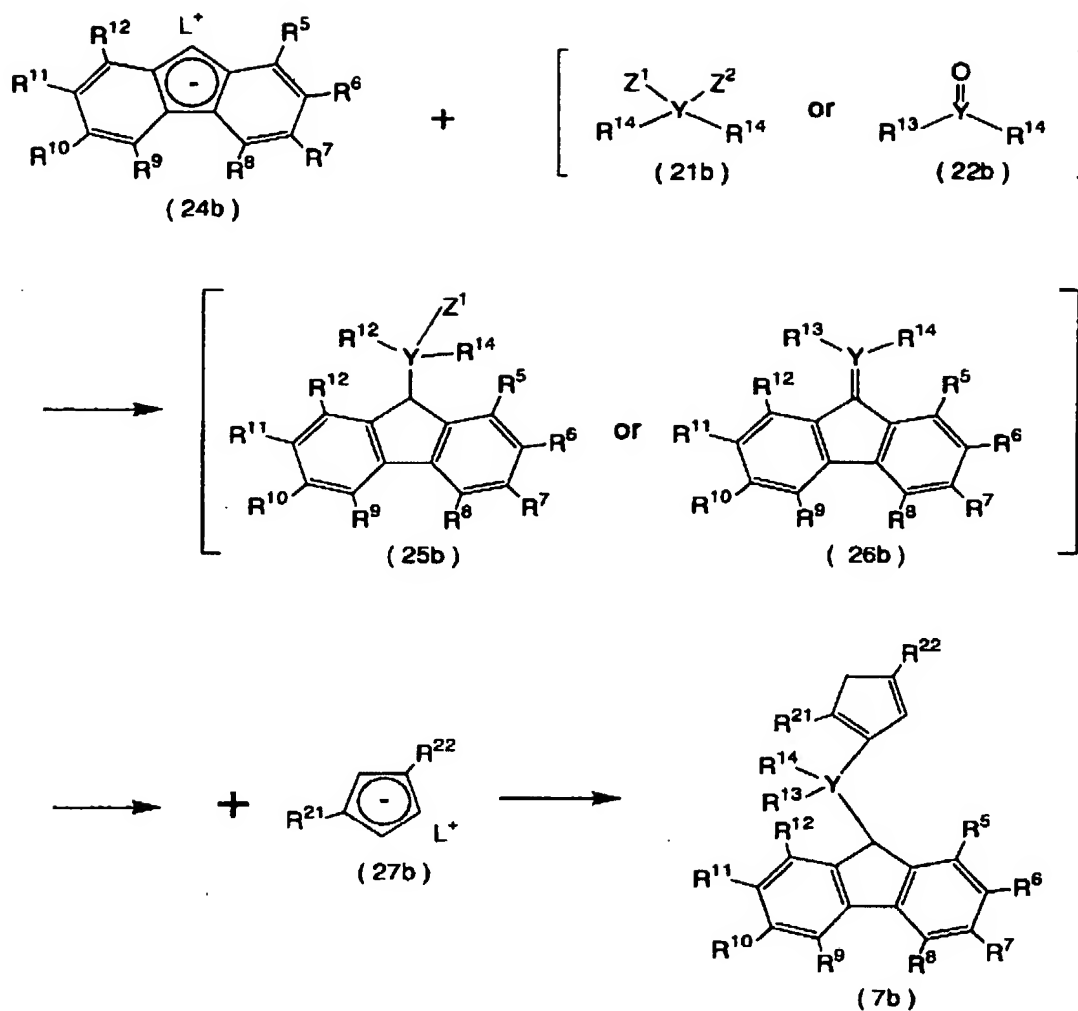
〔メタロセン化合物の製造方法〕

まず一般式 (1 b) の配位子前駆体 (7) は、下記工程 [H] または [I] で示すような方法で選択的に製造することができる。

〔 H 〕



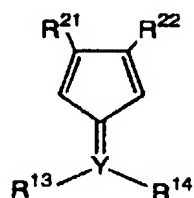
[I]



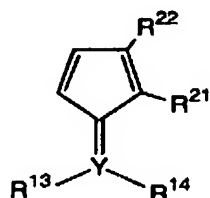
上記工程 [H] および工程 [I] に示されている化合物において、 $R^5 \sim R^{14}$ 、 R^{21} 、 R^{22} および Y は、それぞれ上記一般式 (1b) の $R^5 \sim R^{14}$ 、 R^{21} 、 R^{22} および Y と同義である。L はアルカリ金属であり、 Z^1 および Z^2 は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲンまたはアニオン配位子である。

また、シクロペンタジエン (19b)、前駆体化合物 (23b) および配位子前駆体 (7b) は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考えることができるが、それらのうちの一種のみ例示してある。これらはシクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

上記のような工程 [H] または工程 [I] に示すような方法で前駆体化合物を製造することにより、下記異性体化合物 (15 b) または (16 b) を生成させることなく上記前駆体化合物 (13 b) を製造することができ、また下記異性体化合物 (9 b) または (10 b) を生成させることなく配位子前駆体 (7 b) を製造することができる。

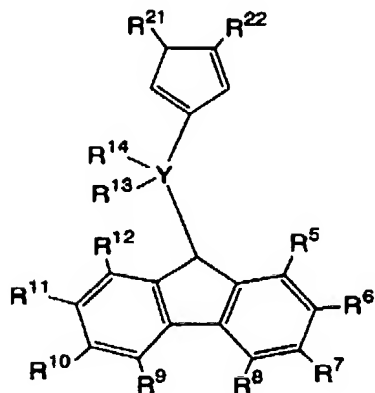


... (15b)

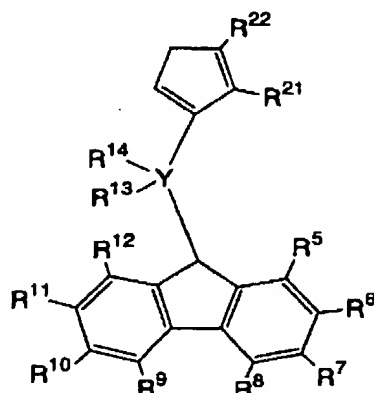


... (16b)

(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} および Y は、それぞれ一般式 (1 b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{13} 、 R^{14} および Y と同義である。)



... (9b)

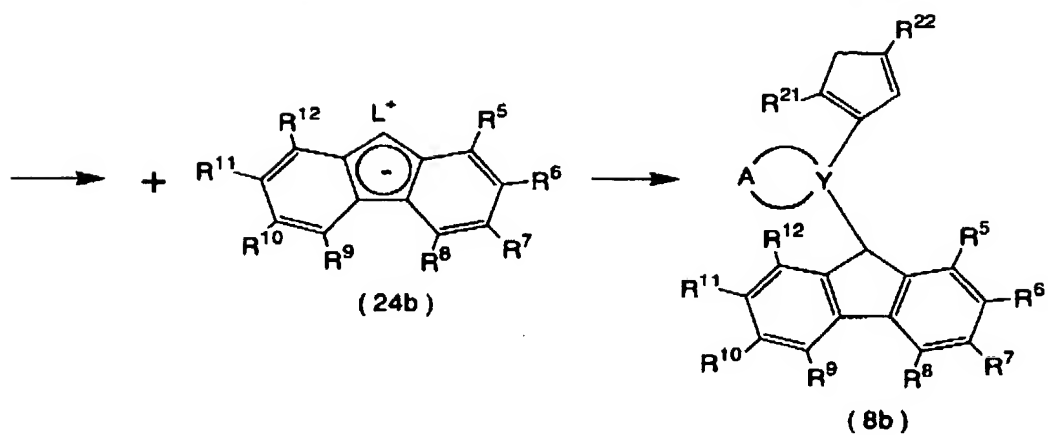
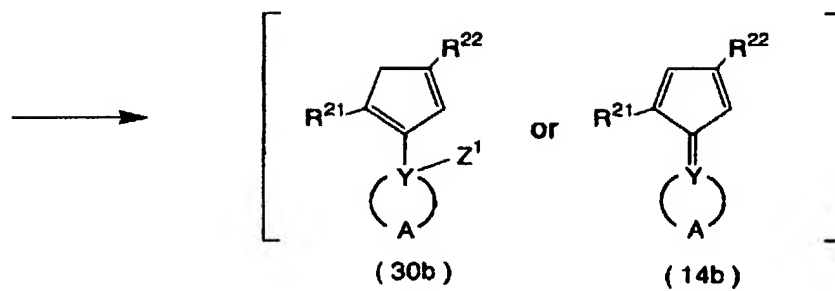
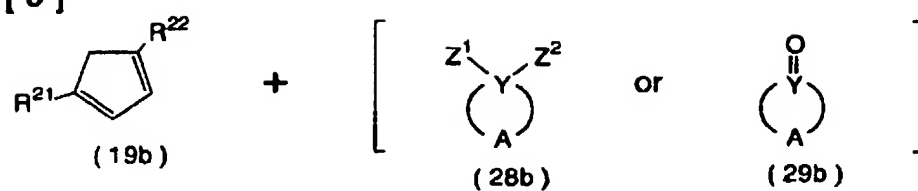


... (10b)

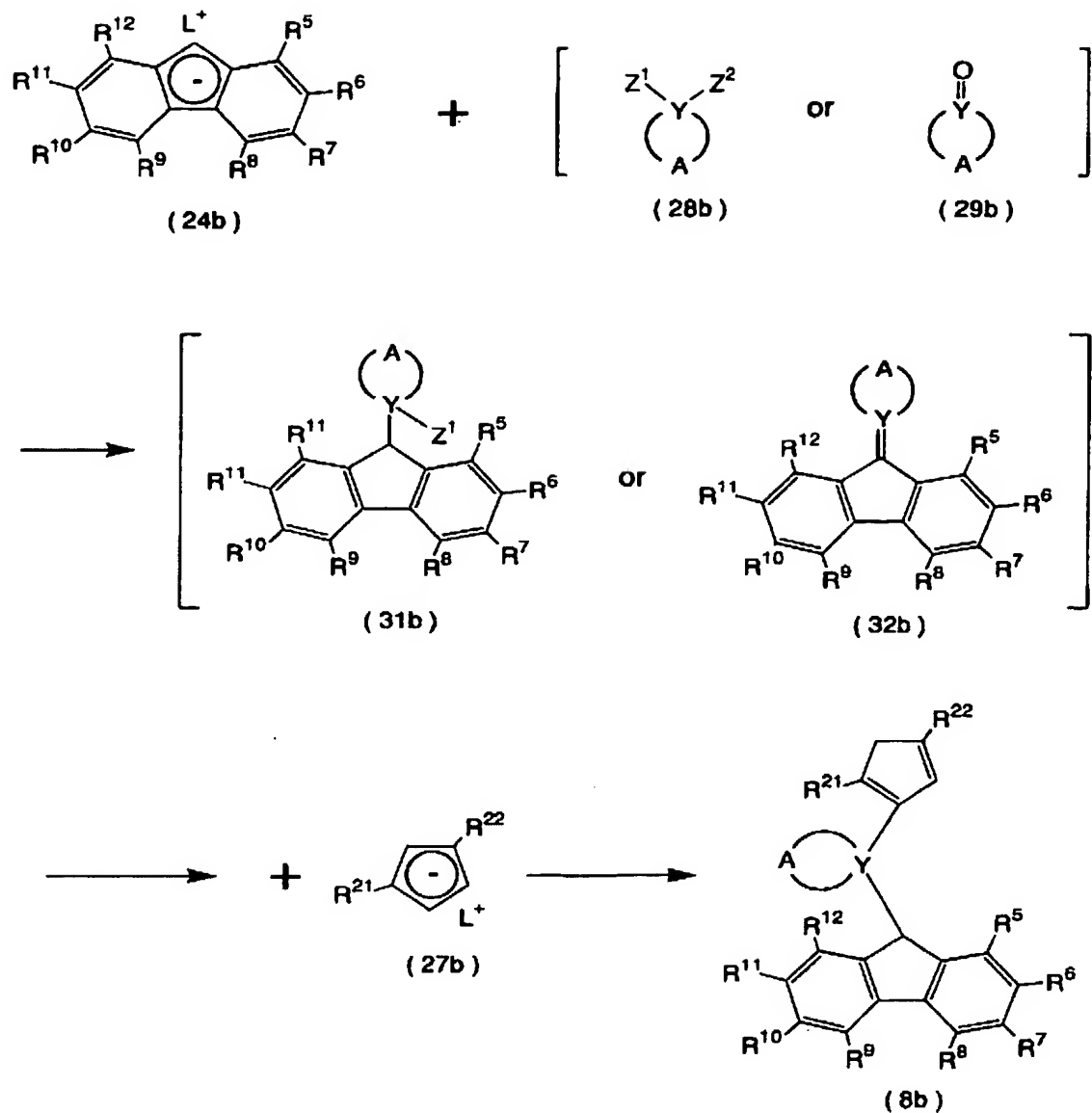
(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} および Y は、それぞれ一般式 (1 b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{14} および Y と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

また、上記一般式 (2 b) で表されるメタロセン化合物の配位子前駆体 (8 b) は、下記工程 [J] または工程 [K] に示すような方法で選択的に製造することができる。

[J]



[K]

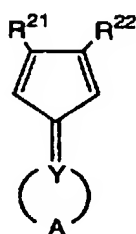


上記工程 [J] および工程 [K] に示されている化合物において、 $R^5 \sim R^{14}$ 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y および A は、それぞれ一般式 (2 b) の $R^5 \sim R^{14}$ 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y および A と同義である。 L はアルカリ金属であり、 Z^1 および Z^2 は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲンまたはアニオン配位子である。

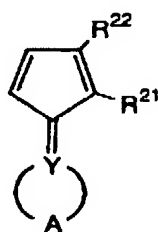
また、シクロペンタジエン (19 b) 、前駆体化合物 (30 b) および配位子前駆体 (8 b) は、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる。

る異性体の存在を考えることができるが、それらのうちの一種のみ例示してある。これらはシクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。))

上記のような工程 [J] または工程 [K] に示すような方法で前駆体化合物を製造することにより、下記異性体化合物 (17 b) または (18 b) を生成させることなく上記前駆体化合物 (14 b) を製造することができ、また下記異性体化合物 (11 b) または (12 b) を生成させることなく配位子前駆体 (8 b) を製造することができる。

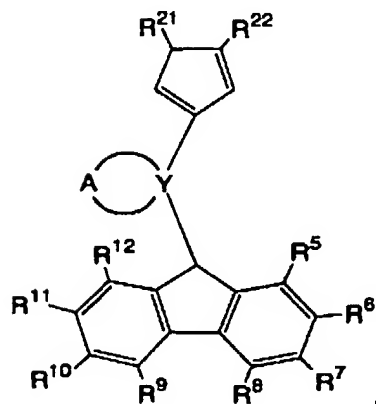


... (17b)

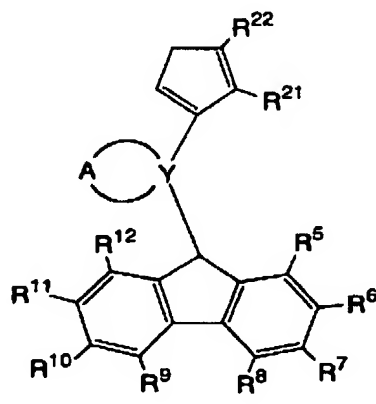


... (18b)

(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、Y および A は、それぞれ一般式 (2 b) の R^{21} 、 R^{22} 、Y および A と同義である。)



... (11b)



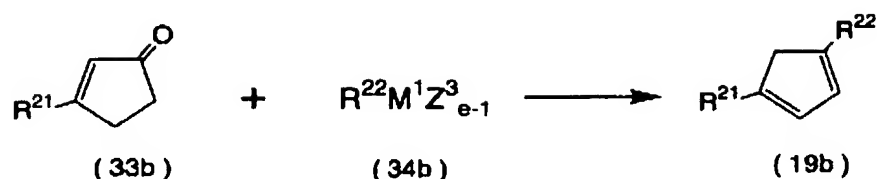
... (12b)

(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{12} 、A および Y は、それぞれ一般式 (2 b) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^5 ないし R^{12} 、A および Y と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

さらに上記一般式 (1 b) または (2 b) で表されるメタロセン化合物の共通の前駆体であるシクロペンタジエン (19) は、例えば下記工程 [L] のような

方法で選択的に製造することができる。

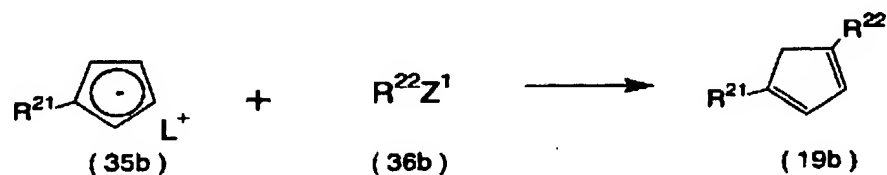
[L]



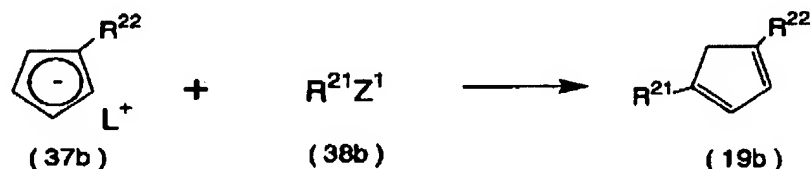
上記工程 [L] に示されている化合物において、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ上記一般式 (1 b) または (2 b) と同義であり、 M^1 はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。 Z^3 は R^2 と同一であるか、またはハロゲンまたはアニオン配位子である。また e は M^1 の価数である。

また、シクロペンタジエン (1 9 b) の別法による製造法として、下記工程 [M] や工程 [N] のような方法もあるが、これらの方法では R^{21} と R^{22} が隣り合った異性体 (2 0 b) を副生することがあるため、 R^{21} と R^{22} の組合せや反応条件などにより、(2 0 b) を副生しない場合に限り [M] や [N] のような方法を採用することができる。

[M]



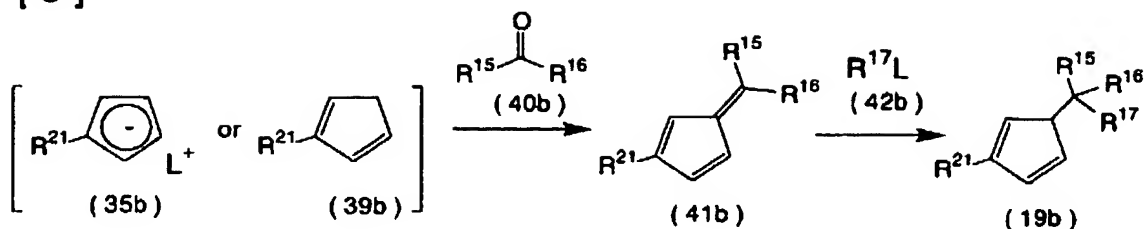
[N]



上記工程 [M] または [N] に示されている化合物において、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ上記一般式 (1 b) または (2 b) の R^{21} および R^{22} と同義であり、 L はアルカリ金属、 Z^1 はハロゲンまたはアニオン配位子である。

さらに R^{22} が C R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} で表される置換基の場合には、下記工程 [O] のような方法によってもシクロペンタジエン (1 9 b) を製造することができる。

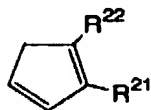
[O]



上記工程 [O] において、 R^{21} は、上記一般式 (1 b) または (2 b) の R^{21} と同義であり、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、互いに同一でも異なってもよく、水素、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 L はアルカリ金属である。

この方法においても R^{21} と R^{22} が隣り合った異性体 (20 b) を副生することがあるため、 R^{21} と R^{22} の組合せや反応条件などにより、(20 b) を副生しない場合に限って [O] のような方法を採用することができる。

上記のような工程 [L] ないし工程 [O] に示すような方法でシクロペンタジエンを製造することにより、下記異性体化合物 (20 b) を生成させることなく上記シクロペンタジエン (19 b) を製造することができる。



... (20b)

(式中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ上記一般式 (1 b) または (2 b) の R^{21} および R^{22} と同義であり、シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル環における 2 重結合の位置のみが異なる他の異性体であってもよく、またはそれらの混合物であってもよい。)

上記工程 [H] ~ [O] の反応に用いられるアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲンおよびアニオン配位子の具体例としては、上記工程 [A] ~ [G] の反応に用いられるものと同様のものが挙げられる。

次に、一般式 (7 b) または (8 b) で表される配位子前駆体からメタロセン化合物を製造する例を以下に示す。

まず上記工程 [H]、工程 [I]、工程 [J] または工程 [K] の反応で得ら

れた一般式 (7 b) または (8 b) で表される配位子前駆体は、有機溶媒中でアルカリ金属、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と、反応温度が -80°C ~ 200°C の範囲で接触させることで、ジアルカリ金属塩とする。

上記反応で用いられる有機溶媒としては、上記一般式 (5) または (6) で表される配位子前駆体からメタロセン化合物を製造する際に用いられるものと同様のものが挙げられる。

また上記反応で用いられるアルカリ金属、水素化アルカリ金属としては、上記一般式 (5) または (6) で表される配位子前駆体からメタロセン化合物を製造する際に用いられるものと同様のものが挙げられる。

次に上記ジアルカリ金属塩を、下記一般式 (4 3 b)



(式中、M は周期表第 4 族から選ばれた金属であり、Z は互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、k は 3 ~ 6 の整数である。)

で表される化合物と、有機溶媒中で反応させることで、上記一般式 (1 b) または (2 b) で表されるメタロセン化合物を合成することができる。

上記一般式 (4 3 b) で表される化合物の好ましい具体的として、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物；四価のジルコニウムフッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物；四価のハフニウムフッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物、またはこれらの THF、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは 1, 2 - ジメトキシエタンなどのエーテル類との錯体が挙げられる。

また、用いられる有機溶媒としては前記と同様のものが挙げられる。該ジアルカリ金属塩と上記一般式 (4 3 b) で表される化合物との反応は、好ましくは等モル反応で行い、前記の有機溶媒中で、反応温度が -80°C ~ 200°C の範囲で行うことができる。

反応で得られたメタロセン化合物は、抽出、再結晶、昇華などの方法により、単離・精製を行うことができる。

本発明の方法によって製造されたメタロセン化合物は、不必要な異性体を含まない為に、例えばオレフィン重合触媒として用いた時にアタクティックな重合体

をほとんど生成しないなど、好ましい結果を得ることができる。

[オレフィン重合触媒]

次に、本発明のメタロセン化合物を、オレフィン重合触媒として用いる場合の好ましい態様につき、具体的に説明する。

本発明に係るメタロセン化合物をオレフィン重合触媒として用いる場合、触媒成分は

(A) 上記メタロセン化合物と、

(B) (B - 1) 有機金属化合物、

(B - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B - 3) メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、

さらに必要に応じて、

(C) 粒子状担体

から構成される。

以下に触媒を形成する成分 (B) 、成分 (C) について具体的に説明する。

(B - 1) 有機金属化合物

本発明で用いられる (B - 1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第 1 、 2 族および第 12 、 13 族の有機金属化合物が用いられる。

(B - 1 a) 一般式 $R^a{}_m Al (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15 、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(B - 1 b) 一般式 $M^2 Al R^a_3$

(式中、 M^2 は Li 、 Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15 、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。)

で表される 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

(B - 1 c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 M^3 は Mg、Zn または Cd を示す。)

で表される 2 族または 12 族金属のジアルキル化合物。

前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_3 - m$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m AlX_3 - m$

(式中、 R^a は炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物、 一般式 $R^a_m AlH_3 - m$

(式中、 R^a は炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1a) に属するアルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_xAl, (C_6H_5)_z$ 、(式中、 x, y, z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^1_2, Al(OR^2)_3$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2

、 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

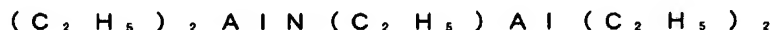
エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

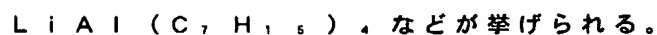
エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

また (B-1 a) に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物が挙げられる。このような化合物として具体的には、



などが挙げられる。

前記 (B-1 b) に属する化合物としては、



さらにその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネ

シウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような (B - 1) 有機金属化合物は、1 種単独でまたは2 種以上組み合わせて用いられる。

(B - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる (B - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2 - 7 8 6 8 7 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。

また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニ

ウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (B - 1 a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

なお、トリメチルアルミニウムから調製されるアルミノキサンは、メチルアルミノキサンあるいはMAOと呼ばれ、特によく用いられる化合物である。

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式 (i) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。



(式中、 R^c は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 R^d は、互いに同一

でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

前記一般式 (i) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 (i i) で表されるアルキルボロン酸と有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 -80°C ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。



(式中、 R° は前記と同じ基を示す。)

前記一般式 (i i) で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した (B - 1) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

上記のような (B - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B - 3) メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられるメタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B - 3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開

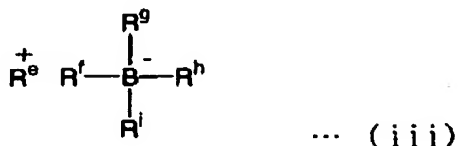
平 1 - 5 0 1 9 5 0 号公報、特開平 1 - 5 0 2 0 3 6 号公報、特開平 3 - 1 7 9 0 0 5 号公報、特開平 3 - 1 7 9 0 0 6 号公報、特開平 3 - 2 0 7 7 0 3 号公報、特開平 3 - 2 0 7 7 0 4 号公報、U S P - 5 3 2 1 1 0 6 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。

具体的には、ルイス酸としては、 BR_3 （ R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。

）で示される化合物が挙げられ、例えば

トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（４－フルオロフェニル）ボロン、トリス（３，５－ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（４－フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（ｐ－トリル）ボロン、トリス（ｏ－トリル）ボロン、トリス（３，５－ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

イオン化イオン性化合物としては、例えば下記一般式（iii）で表される化合物が挙げられる。



式中、 R^e としては、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

$R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオ

ン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-プロピル）アンモニウムカチオン、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、*N*，*N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N*，*N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N*，*N*-2，4，6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N*，*N*-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

上記のうち、 R^+ としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、*N*，*N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N*，*N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

カルベニウム塩として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（3，5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート、トリス（4-メチルフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（3，5-ジメチルフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが挙げられる。

アンモニウム塩としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、*N*，*N*-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

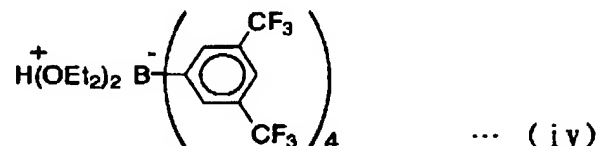
トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（*p*-トリル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（*o*-トリル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタ

フルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムテトラキス(3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムテトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリ(n-ブチル) アンモニウムテトラキス(o-トリル) ボレートなどが挙げられる。

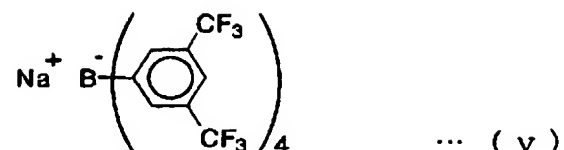
N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN, N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレートなどが挙げられる。

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル) アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

さらに、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、あるいは下記式(iv) または(v) で表されるボレート化合物などを挙げることもできる。



(式中、Et はエチル基を示す。)



ボラン化合物として具体的には、例えば

デカボラン (1 4) 、ビス〔トリ (n - ブチル) アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ (n - ブチル) アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ (n - ブチル) アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ (n - ブチル) アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ (n - ブチル) アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ (n - ブチル) アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (1 1 1) 、ビス〔トリ (n - ブチル) アンモニウム〕ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (1 1 1) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

カルボラン化合物として具体的には、例えば 4 - カルバノナボラン (1 4) 、1, 3 - ジカルバノナボラン (1 3) 、6, 9 - ジカルバデカボラン (1 4) 、ドデカハイドライド - 1 - フェニル - 1, 3 - ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド - 1 - メチル - 1, 3 - ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジカルバノナボラン、7, 8 - ジカルバウンデカボラン (1 3) 、2, 7 - ジカルバウンデカボラン (1 3) 、ウンデカハイドライド - 7, 8 - ジメチル - 7, 8 - ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド - 1 1 - メチル - 2, 7 - ジカルバウンデカボラン、トリ (n - ブチル) アンモニウム 1 - カルバデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 1 - カルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 1 - カルバドデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 1 - トリメチルシリル - 1 - カルバデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムプロモ - 1 - カルバドデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 6 - カルバデカボレート (1 4) 、トリ (n - ブチル) アンモニウム 6 - カルバデカボレート (1 2) 、トリ (n - ブチル) アンモニウム 7 - カルバウンデカボレート (1 3) 、トリ (n - ブチル) アンモニウム

7, 8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム
 2, 9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム
 ドデカハイドライド-8-メチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム
 ウンデカハイドライド-8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム
 ウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム
 ウンデカハイドライド-8-アリル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム
 ウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7, 8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム
 ウンデカハイドライド-4, 6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバ
 ノナボレート) コバルト酸塩 (111)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス
 (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (111)
)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジ
 カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (111)、トリ (n-ブチル) アンモ
 ニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッ
 ケル酸塩 (111)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドラ
 イド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (111)、トリ (n-ブチ
 ル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレ
 ート) 金酸塩 (111)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドラ
 イド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (111)
)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチ
 ル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (111)、トリ (n-ブ
 チル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウ
 ンデカボレート) コバルト酸塩 (111)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモ
 ニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸
 塩 (111)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイド
 ライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n

ーブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカヒドライドー7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカヒドライドー7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C) 粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物または塩化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgCl_2 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、例えば $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgO} - \text{MgCl}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ などが例示できる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

また、粒子状担体としてイオン交換性層状珪酸塩を用いることもできる。イオン交換性層状珪酸塩を用いた場合は、担体として機能に加えて、そのイオン交換性の性質及び層状構造を利用することにより、アルキルアルミノキサンのような有機アルミニウムオキシ化合物の使用量を減らすことも可能である。イオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるが、特に天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、カオリナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ベントナイト、スメクタイト、バーミキュライト、合成雲母、合成ヘクトライトなどが挙げられ

る。

このような (C) 粒子状担体は、種類および製法によりその性状は異なるが、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて $80 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

さらに、本発明に用いることのできる粒子状担体 (C) としては、粒径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは粒子状固体が挙げられる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数 $2 \sim 14$ の α -オレフィンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体、またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体、またはこれら重合体にアクリル酸、アクリル酸エステル、無水マレイン酸などの極性モノマーを共重合またはグラフト重合させて得られる、極性官能基を有する重合体が例示できる。

重合の際には、各触媒成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) メタロセン化合物 (A) と、(B - 1) 有機金属化合物、(B - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物および (B - 3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分 (B) (以下単に「成分 (B) 」という。) とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) メタロセン化合物 (A) と成分 (B) を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) メタロセン化合物 (A) と成分 (B) を予め接触させた触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

(4) メタロセン化合物 (A) を粒子状担体 (C) に担持した触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) メタロセン化合物 (A) と成分 (B) とを粒子状担体 (C) に担持した触媒を、重合器に添加する方法。

(6) メタロセン化合物 (A) と成分 (B) とを粒子状担体 (C) に担持した触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

(7) 成分 (B) を粒子状担体 (C) に担持した触媒成分、およびメタロセン化合物 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分 (B) を粒子状担体 (C) に担持した触媒成分、メタロセン化合物 (A) 、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

(9) メタロセン化合物 (A) と成分 (B) とを粒子状担体 (C) に担持した触媒を、成分 (B) と予め接触させた触媒成分を、重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

(10) メタロセン化合物 (A) と成分 (B) とを粒子状担体 (C) に担持した触媒を、成分 (B) と予め接触させた触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

上記の粒子状担体 (C) にメタロセン化合物 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。この予備重合された固体触媒成分は、通常固体触媒成分 1 g 当たり、ポリオレフィンが 0.1 ~ 1000 g、好ましくは 0.3 ~ 500 g、特に好ましくは 1 ~ 200 g の割合で予備重合されて構成されている。

また、重合を円滑に進行させる目的で、帯電防止剤やアンチファウリング剤などを併用したり粒子状担体上に担持したりしてもよい。

[ポリオレフィンの製造方法]

上述したようなオレフィン重合触媒を用いた本発明に係るポリオレフィンの製造方法において、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペン

タンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、重合に用いる α -オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

重合を行うに際して、成分（A）は、反応容積 1 リットル当り、通常 10^{-6} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モルとなるような量で用いられる。

成分（B-1）は、成分（B-1）と、成分（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（B-1）／M〕が、通常 0.01 ～ 5000、好ましくは 0.05 ～ 2000 となるような量で用いられる。成分（B-2）は、成分（B-2）中のアルミニウム原子と、成分（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（B-2）／M〕が、通常 10 ～ 5000、好ましくは 20 ～ 2000 となるような量で用いられる。成分（B-3）は、成分（B-3）と、成分（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（B-3）／M〕が、通常 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 5 となるような量で用いられる。

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 -50 ～ 200℃、好ましくは 0 ～ 170℃ の範囲である。重合圧力は、通常常圧～10 MPa ゲージ圧、好ましくは常圧～5 MPa ゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

重合に際して生成ポリマーの分子量や重合活性を制御する目的で水素を添加することができ、その量はオレフィン 1 kg あたり 0.001 ～ 100 NL 程度が適当である。

本発明において、重合反応に供給されるオレフィンとしては、炭素数 2 ～ 20 のオレフィン、特に炭素数 2 ～ 10 の α -オレフィンが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチ

ル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン、スチレンなどが挙げられる。

また、さらにブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエンなどの炭素原子数4~20のジエン、あるいは、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセンなどの環状オレフィン、あるいは、アリルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシランなどのケイ素含有オレフィンなどが挙げられる。

上述した本発明に係るオレフィン重合触媒のうち、上記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を含む触媒は、少なくとも2種類のオレフィンの共重合に好適に用いられる。

このとき用いるオレフィンの少なくとも一つは、炭素原子数4以下の α -オレフィンであることが好ましい。

本発明のオレフィン重合触媒を用いて、2種類以上のオレフィンを共重合する場合、高重合活性、良共重合性等の利点があり、また望ましい性能を持つ共重合体が得られるという特徴を有する。

このような2種以上のオレフィンから得られた共重合体としては、炭素原子数3ないし8の α -オレフィンから選ばれる1種類の α -オレフィンから導かれる繰返し単位(U_1)を50ないし99.9モル%、炭素原子数2ないし20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンから導かれる前記繰返し単位(U_1)以外の繰返し単位(U_2)を50ないし0.1モル%の割合で含有する共重合体が例示される。

ここで炭素原子数3ないし8の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテンなどが上げられ、炭素原子数2ないし20の α -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

このような共重合体として、プロピレン単位を50ないし99.5モル%、プロピレンを除く炭素原子数2~20の α -オレフィン単位を50ないし0.5モル%の割合で含有する共重合体がある。

また、プロピレン単位を95ないし99.5モル%、プロピレンを除く炭素原子数2~20の α -オレフィン単位を5ないし0.5モル%の割合で含有するランダム共重合体は、好適には ^1H -NMRスペクトル測定から求められるペンタッド (pentad) アイソタクティシティーが80%以上、好ましくは85%以上であり、2,1-挿入と1,3-挿入がいずれも0.2%以下、好ましくは0.1%以下であり、MFRが0.01~1000g/10分、好ましくは0.01~500g/10分の範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した分子量 (M_w : 重量平均分子量、 M_n : 数平均分子量) から算出した分子量分布 (M_w/M_n) が1~3、好ましくは1~2.5、より好ましくは1~2.3の範囲にあり、デカン可溶部量 (重合体をn-デカンで150℃、2時間処理した後に室温に戻し、n-デカンに溶解した重量%) が2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

また本発明に係るオレフィン重合触媒のうち、上記一般式 (1a) または (2a) で表されるメタロセン化合物を含む触媒は、オレフィンの単独重合に好適に用いられる。

本発明のオレフィン重合触媒を用いて、炭素原子数3以上の α -オレフィンを単独重合する場合、高い立体規則性を有するオレフィン重合体を得られ、その重合体は通常高いアイソタクティシティーを有するという特徴がある。

このような炭素原子数3以上の α -オレフィンの単独重合体、中でもポリプロピレンは、好適には ^1H -NMRスペクトル測定から求められるペンタッドアイソタクティシティーが85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上であり、2,1-挿入と1,3-挿入がいずれも0.2%以下、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.05%以下であり、示差走査熱量測定 (DSC) により求めた融点 (T_m) が140℃以上、好ましくは150℃以上、より好ましくは153℃以上であり、MFRが0.01~1000g/10分、好ましくは0.01~500g/10分の範囲にあり、GPCにより測定した分

子量から算出した分子量分布 (M_w/M_n) が 1 ~ 3、好ましくは 1 ~ 2.5、より好ましくは 1 ~ 2.3 の範囲にあり、デカン可溶部量が 2 重量% 以下、好ましくは 1 重量% 以下、より好ましくは 0.5 重量% 以下である。

さらに本発明に係るオレフィン重合触媒のうち、上記一般式 (1b) または (2b) で表されるメタロセン化合物を含む触媒は、オレフィンの単独で重合または少なくとも 2 種類のオレフィンの共重合に好適に用いられる。

このような触媒を用いて得られた重合体のうち、炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンの単独重合体、中でもポリプロピレンは、好適には 13C -NMR スペクトル測定から求められるペンタッドアイソタクティシティーが 85% 以上、好ましくは 90% 以上、より好ましくは 95% 以上であり、2, 1-挿入と 1, 3-挿入がいずれも 0.2% 以下、好ましくは 0.1% 以下、より好ましくは 0.05% 以下であり、DSC により求めた融点 (T_m) が 140℃ 以上、好ましくは 150℃ 以上、より好ましくは 153℃ 以上であり、MFR が 0.01 ~ 1000 g / 10 分、好ましくは 0.01 ~ 500 g / 10 分の範囲にあり、GPC により測定した分子量から算出した分子量分布 (M_w/M_n) が 1 ~ 3、好ましくは 1 ~ 2.5、より好ましくは 1 ~ 2.3 の範囲にあり、デカン可溶部量が 2 重量% 以下、好ましくは 1 重量% 以下、より好ましくは 0.5 重量% 以下である。

また上記一般式 (1b) または (2b) で表されるメタロセン化合物を含む触媒を用いて、2 種以上のオレフィンから得られた共重合体としては、炭素数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種類の α -オレフィン導かれる繰返し単位 (U_1) を 50 ないし 99.9 モル%、炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンから導かれる前記繰返し単位 (U_1) 以外の繰返し単位 (U_2) を 50 ないし 0.1 モル% の割合で含有する共重合体が例示される。

このような共重合体として、プロピレン単位を 50 ないし 99.5 モル%、プロピレンを除く炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィン単位を 50 ないし 0.5 モル% の割合で含有する共重合体がある。

また、プロピレン単位を 95 ないし 99.5 モル%、プロピレンを除く炭素原

子数 2 ～ 20 の α -オレフィン単位を 5 ないし 0.5 モル% の割合で含有する共重合体は、好適には¹³C-NMR スペクトル測定から求められるペンタッド分率が 80% 以上、好ましくは 85% 以上であり、2, 1-挿入と 1, 3-挿入がいずれも 0.2% 以下、好ましくは 0.1% 以下であり、MFR が 0.01 ～ 1000 g/10 分、好ましくは 0.01 ～ 500 g/10 分の範囲にあり、GPC により測定した分子量から算出した分子量分布 (M_w/M_n) が 1 ～ 3、好ましくは 1 ～ 2.5、より好ましくは 1 ～ 2.3 の範囲にあり、デカン可溶部量が 2 重量% 以下、好ましくは 1 重量% 以下である。

[ポリオレフィン]

本発明に係るポリオレフィンは、炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンから導かれる繰返し単位 (U_1) を 50 ないし 100 モル%、好ましくは 65 ～ 100 モル%、より好ましくは 80 ～ 100 モル%、炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる前記繰返し単位 (U_1) 以外の繰返し単位 (U_2) を 50 ないし 0 モル%、好ましくは 35 ～ 0 モル%、より好ましくは 20 ～ 0 モル% の割合で含有するポリオレフィンである。

炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィン、炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンとしては上記と同様のものが挙げられる。

このポリオレフィンは、下記要件 (i) ないし (iii) を満たしている。

(i) 2, 1-挿入と 1, 3-挿入とがいずれも 0.2% 以下、好ましくは 0.1% 以下である。

(ii) GPC により求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 1 ～ 3、好ましくは 1 ～ 2.5、より好ましくは 1 ～ 2.3 の範囲にある。

(iii) デカン可溶部量が 2 重量% 以下、好ましくは 1 重量% 以下である。

このようなポリオレフィンとしては、プロピレンから導かれる繰返し単位を 50 ないし 99.5 モル%、好ましくは 65 ～ 99.5 モル%、より好ましくは 80 ～ 99.5 モル%、プロピレンを除く炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰返し単位を 50 ないし 0.5 モル%、好ましくは 35 ～ 0.5 モル%、より好ましくは 20 ～ 0

5 モル % の割合で含有するものが好ましい。

このような本発明に係るポリオレフィンは、弾性率、耐インパクト性、透明性などに優れている。

また本発明の他の態様に係るポリオレフィン、炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンの単独重合体である。

炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンとしては上記と同様のものが挙げられる。

このポリオレフィンは、下記要件 (i) ないし (v i) を満たしている。

(i) ^13C -NMR スペクトル測定から求められるペンタッドアイソタクティシティーが 85 % 以上、好ましくは 90 % 以上、より好ましくは 95 % 以上である。

(i i) 2, 1-挿入と 1, 3-挿入とがいずれも 0.2 % 以下、好ましくは 0.1 % 以下、より好ましくは 0.05 % 以下である。

(i i i) MFR が 0.01 ~ 1000 g / 10 分、好ましくは 0.01 ~ 500 g / 10 分、より好ましくは 0.02 ~ 400 g / 10 分の範囲にある。

(i v) GPC により求めた分子量分布 (Mw / Mn) が 1 ~ 3、好ましくは 1 ~ 2.5、より好ましくは 1 ~ 2.3 の範囲にある。

(v) デカン可溶部量が 2 重量 % 以下、好ましくは 1 重量 % 以下、より好ましくは 0.5 重量 % 以下である。

(v i) DSC により測定した融点 (Tm) が 140 °C 以上、好ましくは 150 °C 以上、より好ましくは 153 °C 以上である。

このようなポリオレフィンとしては、プロピレンの単独重合体であることが好ましい。

このような本発明に係るポリオレフィン、弾性率、耐インパクト性、透明性などに優れている。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィンは、炭素原子数 3 ないし 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンから導かれる繰返し単位 (U) を 95 ないし 99.5 モル %、好ましくは 95 ~ 99 モル %、より好ましくは 95 ~ 98 モル %、炭素原子数 2 ないし 20 の α -オレフィンから選ばれる少なく

とも1種のオレフィンから導かれる前記繰返し単位 (U_1) 以外の繰返し単位 (U_2) を5ないし0.05モル%、好ましくは5~1モル%、より好ましくは5~2モル%の割合で含有するポリオレフィンである。

炭素原子数3ないし8の α -オレフィン、炭素原子数2ないし20の α -オレフィンとしては上記と同様のものが挙げられる。

このポリオレフィンは、下記要件 (i) ないし (vi) を満たしている。

(i) ^{13}C -NMRスペクトル測定から求められるペンタッドアイソタクティシティーが80%以上、好ましくは85%以上である。

(ii) 2,1-挿入と1,3-挿入とがいずれも0.2%以下、好ましくは0.1%以下である。

(iii) MFRが0.01~1000g/10分、好ましくは0.01~500g/10分、より好ましくは0.02~400g/10分の範囲にある。

(iv) GPCにより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が1~3、好ましくは1~2.5、より好ましくは1~2.3の範囲にある。

(v) デカン可溶部量が2重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下である。

(vi) 示差走査型熱量計により測定した融点 (T_m) が145℃以下、好ましくは140℃以下である。

このようなポリオレフィンとしては、プロピレンから導かれる繰返し単位を95ないし99.5モル%、好ましくは95~99モル%、より好ましくは95~98モル%、プロピレンを除く炭素原子数2ないし20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位を5ないし0.5モル%、好ましくは5~1モル%、より好ましくは5~2モル%の割合で含有するものが好ましい。

このような本発明に係るポリオレフィンは、弾性率、耐インパクト性、透明性などに優れている。

上述したような本発明に係るポリオレフィンは、例えば上記一般式 (1)、(2)、(1a)、(2a)、(1b) または (2b) で表されるメタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒を用いて、上述したような条件下に、それぞれ対応

するオレフィンを重合または共重合することにより製造することができる。

発明の効果

上記一般式 (1) または (2) で表される本発明に係るメタロセン化合物およびそれを含むオレフィン重合触媒は、オレフィン重合性能に優れており、工業的に極めて価値がある。このような触媒を用いて得られるオレフィン共重合体、中でもプロピレンランダム共重合体は、弾性率、耐インパクト性に優れ、透明性に優れている。

上記一般式 (1 a) または (2 a) で表される本発明に係るメタロセン化合物およびそれを含むオレフィン重合触媒は、オレフィン重合性能に優れており、工業的に極めて価値がある。このような触媒を用いて得られるポリ- α -オレフィン、中でもポリプロピレンは、弾性率、耐インパクト性に優れ、透明性に優れている。

上記一般式 (1 b) または (2 b) で表される本発明に係るメタロセン化合物およびそれを含むオレフィン重合触媒は、オレフィン重合性能に優れており、工業的に極めて価値がある。このような触媒を用いて得られるポリ- α -オレフィン、中でもポリプロピレンは、弾性率、耐インパクト性に優れ、透明性も優れている。またこのような触媒を用いて得られるオレフィン共重合体、中でもプロピレンランダム共重合体は、弾性率、耐インパクト性に優れ、透明性も優れている。

本発明に係るメタロセン化合物の製造方法は、特定の望ましい構造を有するメタロセン化合物を選択的に製造する方法として優れており、工業的に極めて価値がある。

本発明に係るポリオレフィンは、弾性率、耐インパクト性、透明性に優れている。

また、本発明に係るポリオレフィンは、不織布、フィルム、シーラント、工業材、透明射出、ブロックポリマー、アロイ、改質材などに好適に使用でき、具体的には衛生材料、土木材料、自動車部材、家電製品、食品容器、包装材、雑貨などの用途に広く使用可能である。

実施例

以下に実施例を示しさらに本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

本発明において、重合体の融点 (T_m) は、示差走査熱量測定 (DSC) によって、 240°C で 10 分間保持した重合体サンプルを、 30°C まで冷却して 5 分間保持した後に、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させたときの結晶熔融ピークから算出した。

分子量 (M_w 、 M_n) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した。

デカン可溶部量は、重合体を n -デカンで 150°C 、2 時間処理した後に室温に戻し、 n -デカンに溶解した重量%を測定した。

重合体の立体規則性 (ペンタッドアイソタクティシティー (mmmm)、2, 1-挿入、1, 3-挿入) は ^1H -NMR スペクトル測定から算出した。

極限粘度 $[\eta]$ は 135°C デカリン中で測定を行った。

MFR は、ポリマーを 230°C で 6 分間加熱した後、測定を行った。

実施例 1

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエンの合成

窒素雰囲気下で濃度 $2.0\text{ mol}/\text{リットル}$ の tert-ブチルマグネシウムクロライド/ジエチルエーテル溶液 450 ml (0.90 mol) に脱水ジエチルエーテル (350 ml) を加えた溶液に、氷冷下で 0°C を保ちながら 3-メチルシクロペンテノン 43.7 g (0.45 mmol) の脱水ジエチルエーテル (150 ml) 溶液を滴下し、さらに室温で 15 時間攪拌した。反応溶液に塩化アンモニウム 80.0 g (1.50 mol) の水 (350 ml) 溶液を、氷冷下で 0°C を保ちながら滴下した。この溶液に水 2500 ml を加え攪拌した後、有機層を分離して水で洗浄した。この有機層に、氷冷下で 0°C を保ちながら 10% 塩酸水溶液 82 ml を加えた後、室温で 6 時間攪拌した。この反応液の有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留 ($45-47^{\circ}\text{C}/10\text{ mmHg}$) することにより 14

6 g の淡黄色の液体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.31 + 6.13 + 5.94 + 5.87 (s + s + t + d, 2H)、3.04 + 2.95 (s + s, 2H)、2.17 + 2.09 (s + s, 3H)、1.27 (d, 9H)

(2) 3-tert-ブチル-1, 6, 6-トリメチルフルベンの合成

窒素雰囲気下で 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン 13.0 g (95.6 mmol) の脱水メタノール (130 ml) 溶液に、氷冷下で 0℃を保ちながら脱水アセトン 55.2 g (950.4 mmol) を滴下し、さらにピロリジン 68.0 g (956.1 mmol) を滴下した後、室温で 4 日間攪拌した。反応液をジエチルエーテル 400 ml で希釈後、水 400 ml を加えた。有機層を分離し、0.5 N の塩酸水溶液 (150 ml \times 4)、水 (200 ml \times 3) 飽和食塩水 (150 ml) で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留 (70–80℃ / 0.1 mmHg) することにより 10.5 g の黄色の液体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.23 (s, 1H)、6.05 (d, 1H)、2.23 (s, 3H)、2.17 (d, 6H)、1.17 (s, 9H)

(3) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパンの合成

フルオレン 10.1 g (60.8 mmol) の THF (300 ml) 溶液に、氷冷下で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 40 ml (61.6 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 5 時間攪拌した (濃褐色溶液)。この溶液を再度氷冷し、3-tert-ブチル-1, 6, 6-トリメチルフルベン 11.7 g (66.5 mmol) の THF (300 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下した。室温で 14 時間攪拌した後、得られた褐色溶液を氷冷し、水 200 ml を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して橙褐色オイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) で精製して 3.8

g の黄色オイルを得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 7.70 (d, 4 H), 7.34–7.26 (m, 6 H), 7.18–7.11 (m, 6 H), 6.17 (s, 1 H), 6.01 (s, 1 H), 4.42 (s, 1 H), 4.27 (s, 1 H), 3.01 (s, 2 H), 2.87 (s, 2 H), 2.17 (s, 3 H), 1.99 (s, 3 H), 2.10 (s, 9 H), 1.99 (s, 9 H), 1.10 (s, 6 H), 1.07 (s, 6 H)

(4) ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパン 1.14 g (3.3 mmol) のジエチルエーテル (25 ml) 溶液に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 5.0 ml (7.7 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 14 時間攪拌して桃色スラリーを得た。このスラリーに -78°C でジルコニウムテトラクロライド 0.77 g (3.3 mmol) を加え、 -78°C で数時間攪拌し、室温で 65 時間攪拌した。得られた黒褐色スラリーを濾過し、濾物をジエチルエーテル 10 ml で洗浄した後、ジクロロメタンで抽出して赤色溶液を得た。この溶液の溶媒を減圧留去して 0.53 g の赤橙色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 8.11–8.02 (m, 3 H), 7.82 (d, 1 H), 7.56–7.45 (m, 2 H), 7.23–7.17 (m, 2 H), 6.08 (d, 1 H), 5.72 (d, 1 H), 2.59 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 2.30 (s, 3 H), 1.08 (s, 9 H)

FD-MS: $m/z = 500, 502, 504$ (M^+)

実施例 2

[シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 3-tert-ブチル-5-メチル-6,6-ペンタメチレンフルベンの合成

脱水メタノール 50 ml に 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン 0.5 g (3.68 mmol) とシクロヘキサノン 3.81 ml (36.8 mmol) を加え、ピロリジン 3.07 ml (36.8 mmol) を 0℃ で滴下し、室温で 7 日間反応させた。0℃ で水 20 ml を加え、エーテルで抽出した後、有機層を水洗、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して 1.3 g の淡黄色固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.26 (s, 1 H)、6.10 (s, 1 H)、2.71 (dd, 2 H)、2.61 (dd, 2 H)、2.27 (d, 3 H)、1.80–1.61 (m, 6 H)、1.17 (s, 9 H)

(2) 1-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-1-フルオレニルシクロヘキサンの合成

フルオレン 0.8 g (4.5 mmol) の THF 溶液 40 ml に、氷冷下で n-ブチルリチウムのヘキサノール溶液 2.9 ml (4.6 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 6 時間攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3-tert-ブチル-5-メチル-6,6-ペンタメチレンフルベン 1.0 g (4.8 mmol) の THF 溶液 15 ml を窒素雰囲気下で滴下し、室温で 16 時間攪拌した後、水 30 ml を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して淡黄色液体を得た。この液体をヘキサノールを溶離液としてシリカゲルカラムに通し、得られたヘキサノール溶液から溶媒を減圧下で除去して 1.3 g の淡黄色固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 7.64 (d, 2 H)、7.34–7.24 (m, 4 H)、7.16–7.10 (m, 2 H)、5.79 (s, 1 H)、4.02 (s, 1 H)、2.87–2.77 (s + s, 3 H)、2.26–2.00 (m, 2 H)、1.75–1.60 (s + s, 3 H)、1.55–1.23 (m, 8 H)、1.12 (d, 9 H)

(3) シクロヘキサシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライド

氷冷下で1-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-1-フルオレニルシクロヘキサン1.3g(3.3mmol)のTHF(40ml)溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液4.8ml(6.8mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で16時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去して赤橙色の固体を得た。この固体に-78℃でジクロロメタン150mlを加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を-78℃に冷却したジルコニウムテトラクロライド(THF)2錯体1.1g(2.9mmol)のジクロロメタン懸濁液10mlに加え、-78℃で6時間攪拌し、室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去し朱色の固体を得た。さらに、この固体をジエチルエーテルで抽出、セライト濾過し、濾液を濃縮することで析出した赤褐色の固体18mgを母液から分離した。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , 中、TMS基準) δ 8.10 (m, 2H)、7.90 (d, 1H)、7.76 (d, 1H)、7.56-7.46 (m, 2H)、7.28-7.18 (m, 2H)、6.07 (d, 1H)、5.72 (d, 1H)、3.73 (br, 1H)、3.34 (br, 1H)、2.55-2.33 (m, 2H)、2.27 (s, 3H)、2.05-1.64 (m, 6H)、1.08 (s, 9H)

FD-MS: m/z = 540, 542, 544 (M^+)

参考例

[3,6-ジ-tert-ブチルフルオレンの合成]

(1) 4,4'-Di-tert-butyl diphenyl methane の合成
300mlの2口フラスコを十分に窒素置換し、 AlCl_3 38.4g(289mmol)を入れ、 CH_3NO_2 80mlを加えて溶解し、これを①の溶液とした。滴下ロートと磁気攪拌子を備えた500mlの3口フラスコを十分に窒素置換し、これにdiphenyl methane 25.6g(152mmol)と2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 43.8g(199mmol)を入れ、 CH_3NO_2 80mlを加えて溶解した。攪拌しながら氷浴で冷却した。①の溶液を35分かけて滴下した後、反応液を12℃で1h攪拌した。反応液を氷水500ml中に注ぎ、ヘキサン800mlで抽

出した。有機層を5% aq NaOH 600 ml で洗浄、続いてMgSO₄ で乾燥した。MgSO₄ をろ別後、溶媒をエバポレートして得られたオイルを-78℃に冷却して固体を析出させ、それをろ過で回収し、EtOH 300 ml で洗浄した。減圧下乾燥して4, 4'-Di-*t*-butyldiphenylmethaneを得た(収量18.9 g)。

(2) 2, 2'-Diiodo-4, 4'-Di-*t*-butyldiphenylmethaneの合成

磁気攪拌子を備えた200 ml のフラスコに4, 4'-Di-*t*-butyldiphenylmethane 1.95 g (6.96 mmol) とHI O₄ 0.78 g (3.48 mmol)、I₂ 1.55 g (6.12 mmol)、conc H₂SO₄ 0.48 ml を入れた。これに酢酸17.5 ml、水3.75 ml を加え、攪拌しながら90℃に加熱し5 h 反応させた。反応液を氷水50 ml 中に注ぎ、Et₂Oで抽出した。有機層を飽和aq NaHSO₄ 100 ml で洗浄、続いてNa₂CO₃ を添加し、攪拌後Na₂CO₃ をろ別。さらに有機層を水800 ml で洗浄後、Mg₂SO₄ を加えて乾燥した。Mg₂SO₄ をろ別後、溶媒を留去して黄色オイルを得た。カラムクロマトグラフィーにより精製し、2, 2'-Diiodo-4, 4'-Di-*t*-butyldiphenylmethaneを得た(収量3.21 g)。

(3) 3, 6-di-*t*-Butylfluoreneの合成

50 ml の二口フラスコに2, 2'-Diiodo-4, 4'-Di-*t*-butyldiphenylmethane 3.21 g (6.03 mmol)、銅粉2.89 g (47.0 mmol) を入れ、230℃に加熱し、攪拌しながら5 h r 反応させた。アセトンで抽出し、溶媒留去の後、赤褐色オイルを得た。カラムクロマトグラフィーにより薄黄色のオイルを得た。未反応原料を含むフラクションは再度カラムにかけて目的物のみ回収した。メタノールで再結晶して白色固体を得た(収量1.08 g)。

実施例 3

[ジメチルメチレン(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの

合成)

(1) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)プロパンの合成

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン 0.9 g (3.4 mmol) の THF (30 ml) 溶液に、氷冷下で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.1 ml (3.4 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 6 時間攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベン 0.6 g (3.5 mmol) の THF (15 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で 12 時間攪拌した後に水 (30 ml) を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体を熱メタノールから再結晶して 1.2 g の淡黄色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 7.72 (d, 2 H), 7.18-7.05 (m, 4 H), 6.18-5.99 (s+s, 1 H), 4.32-4.18 (s+s, 1 H), 3.00-2.90 (s+s, 2 H), 2.13-1.98 (t+s, 3 H), 1.38 (s, 18 H), 1.19 (s, 9 H), 1.10 (d, 6 H)

(2) ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)プロパン 1.3 g (2.8 mmol) のジエチルエーテル (40 ml) 溶液に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 3.6 ml (5.8 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 16 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去して赤橙色の固体を得た。この固体に -78°C でジクロロメタン (150 ml) を加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を -78°C に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 1.0 g (2.7 mmol) のジクロロメタン (10 ml) 懸濁液に加え、 -78°C で 6 時間攪拌し、室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下

で除去しオレンジ色の固体を得た。さらに、この固体をトルエンで抽出、セライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ジエチルエーテルから再結晶し 0.18 g のオレンジ色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 7.98 (dd, 2H)、7.90 (d, 1H)、7.69 (d, 1H)、7.32–7.25 (m, 2H)、6.01 (d, 1H)、5.66 (d, 1H)、2.54 (s, 3H)、2.36 (s, 3H)、2.28 (s, 1H)、1.43 (d, 18H)、1.08 (s, 9H)

FD-MS: $m/z = 612, 614, 616$ (M^+)

実施例 4

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 1-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) シクロヘキサンの合成

窒素雰囲気下、3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン 0.81 g (2.91 mmol) の THF (40 ml) 溶液に、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 1.91 ml (3.06 mmol) を 0℃ で滴下後、室温で 16 時間攪拌した。続けて窒素雰囲気下、この溶液に 3-tert-ブチル-5-メチル-6,6-ペンタメチレンフルベン 0.69 g (3.20 mmol) の THF (30 ml) 溶液を 0℃ で滴下し、室温で 16 時間攪拌し、反応させた。反応後、水 (30 ml) を加え、エーテルで抽出し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥して得られた溶液を減圧下で溶媒を留去して黄色固体 1.26 g を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 7.64 (d, 2H)、7.22 (d, 2H)、7.15 (d, d, 2H)、6.10、5.76 (1H)、3.89 (s, 1H)、2.82–2.58 (2H)、1.70 (s, 3H)、1.38 (s, 18H)、1.09 (s, 9H)、2.26–1.25 (10H)

(2) シクロヘキシリデン (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド

氷冷下で 1 - (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) - 1 - (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) シクロヘキサン 1 . 2 2 g (2 . 4 7 m m o l) の T H F (5 0 m l) 溶液に n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 3 . 3 9 m l (5 . 4 3 m m o l) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 1 6 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去し、赤橙色の固体を得た。この固体に、- 7 8 °C に冷却したジルコニウムテトラクロライド (T H F) 2 錯体 0 . 9 3 g (2 . 4 7 m m o l) のジクロロメタン (1 0 0 m l) 溶液を加え、自然に室温に昇温しながら攪拌を続け、反応させた。得られた赤色懸濁液をセライトでろ過しリチウムクロライドを除去した後、オレンジ色のろ液にトルエン 1 0 m l を加え、固体が析出するまで濃縮した。そのまま - 2 0 °C に冷却し、析出した固体を回収後、再度トルエンで再結晶して 2 7 m g の赤色固体を得た。分析値を以下に示す。

¹ H - N M R (2 7 0 M H z , C D C l ₃ , 中 , T M S 基準) δ 8 . 0 2 (d , 1 H) , 7 . 9 7 (d , 1 H) , 7 . 7 6 (d , 1 H) , 7 . 6 2 (d , 1 H) , 7 . 3 3 - 7 . 2 9 (d , d , 2 H) , 6 . 0 1 (d , 1 H) , 5 . 6 6 (d , 1 H) , 3 . 6 9 (b r , d , 1 H) , 3 . 2 9 (b r , d , 1 H) , 2 . 2 5 (s , 3 H) , 2 . 5 4 ~ 1 . 5 3 (m , 8 H) , 1 . 4 4 (s , 9 H) , 1 . 4 3 (s , 9 H) , 1 . 0 7 (s , 9 H)

F D - M S : m / z = 6 5 2 , 6 5 4 , 6 5 6 (M ⁺)

実施例 5

[ジメチルメチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 2 - (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) - 2 - (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) プロパンの合成

2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレン 0 . 9 g (3 . 4 m m o l) の T H

F (30 ml) 溶液に、氷冷下で *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.1 ml (3.4 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 6 時間攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベン 0.6 g (3.5 mmol) の THF (15 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で 12 時間攪拌した後に水 30 ml を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して 1.1 g の粗生成物を得た。これを精製することなく、そのまま次の反応に用いた。

(2) ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 2- (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) -2- (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン 0.87 g (1.92 mmol) の THF (50 ml) 溶液に *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.88 ml (4.60 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 16 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去し、赤橙色の固体を得た。この固体に、-78℃に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.72 g (1.92 mmol) のジクロロメタン 100 ml 溶液を加え、自然に室温に昇温しながら攪拌を続け、反応させた。得られた赤色懸濁液をセライトでろ過しリチウムクロライドを除去した後、オレンジ色のろ液にトルエン 10 ml を加え、固体が析出するまで濃縮した。そのまま -20℃に冷却し、析出した固体を回収後、再度トルエンで再結晶して 17 mg の赤色固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 中、TMS 基準) δ 7.96 (d, 1 H)、 δ 7.94 (s, 1 H)、 δ 7.93 (d, 1 H)、7.69 (s, 1 H)、7.59 (d, 1 H)、7.53 (d, 1 H)、6.03 (d, 1 H)、5.68 (d, 1 H)、2.60 (s, 1 H)、2.41 (s, 1 H)、2.31 (s, 1 H)、1.32 (s, 18 H)、1.08 (s, 9 H)

FD-MS : m/z = 612、614、616 (M^+)

実施例 6

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドの合成〕

（1）3-tert-ブチル-6,6-ジメチルフルベンの合成

氷冷下でtert-ブチルシクロペンタジエン1.53g（13mmol）のTHF（30ml）溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液9.0ml（14mmol）を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに-78℃でアセトン1.7ml（16mmol）を加えた後、室温で二日間攪拌した。反応溶液に水を加え、エーテルで抽出し、溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン）から2.00gの黄色液体を得た（収率95%）。

分析値を以下に示す。

¹H-NMR（270MHz、CDCl₃、中、TMS基準）δ6.53（d, 2H）、6.14（t, 1H）、2.16（s, 3H）、2.14（s, 3H）、1.20（s, 9H）

なお、3-tert-ブチル-6,6-ジメチルフルベンは、次のような方法によっても合成できた。

氷冷下でtert-ブチルシクロペンタジエン1.40g（11mmol）とアセトン8.4ml（114mmol）、メタノール20mlの混合溶液に、ピロリジン9.5ml（114mmol）を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応溶液に氷冷下で水50ml、エーテル100ml、酢酸3mlを加えた。分離した有機層を水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン）から1.62gの黄色液体を得た（収率88%）。

（2）2-（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）-2-（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）-プロパンの合成

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン1.98g（7.1mmol）のエーテル（40ml）溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液4.6ml（7.5mmol）を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。

さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3-tert-ブチル-6,6-ジメチルフルベン 1.56 g (9.6 mmol) のエーテル 20 ml 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で一晩攪拌した後に水 60 ml を加えた。分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン）で精製して 1.35 g の淡黄色の固体を得た（収率 43%）。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 7.71 (t, 2H)、7.20–6.97 (m, 4H)、6.48–5.70 (m, 2H)、4.04–3.98 (m, 1H)、3.10 (d, 2H)、1.38 (s, 18H)、1.24–1.20 (m, 9H)、1.05 (s, 6H)

(3) ジメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 2-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-プロパン 1.01 g (2.3 mmol) のエーテル (50 ml) 溶液に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.9 ml (4.7 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 20 時間攪拌した。−78℃ に冷却した赤橙色の反応混合物にジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.85 g (2.3 mmol) を加え、室温で一昼夜攪拌した。得られた反応混合物をセライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ジエチルエーテルから再結晶し 0.91 g のオレンジ色の固体を得た（収率 67%）。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 8.02 (d, 2H)、7.74–7.65 (d+d, 2H)、7.33 (d+d, 2H)、6.11 (t, 1H)、5.73 (t, 1H)、5.53 (t, 1H)、2.32 (s, 6H)、1.44 (s, 18H)、1.16 (s, 9H)

FD-MS: m/z = 598、600、602 (M^+)

実施例 7

〔ジメチルメチレン (3-(1-メチル-1-シクロヘキシル)シクロペンタジエニル) 3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライ

ドの合成)

(1) (1-メチル-1-シクロヘキシル) シクロペンタジエン

シクロヘキシルフルベン 6.50 g (44.5 mmol) の THF (60 ml) 溶液に、氷冷下でメチルリチウムのエーテル溶液 44.8 ml (51.1 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 30 ml を加え、分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒: ヘキサン) で単離精製し、2.72 g (16.76 mmol) の無色透明の液体を得た (収率 38%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.58 + 6.42 + 6.28 + 6.18 + 6.00 (m + m + m + m + m, 3H)、2.95 + 2.86 (s + m, 2H)、1.90 - 0.80 (m, 10H)、1.10 (s, 3H)

(2) 3-(1-メチル-1-シクロヘキシル)-6,6-ジメチルフルベンの合成

(1-メチル-1-シクロヘキシル) シクロペンタジエン 2.71 g (16.7 mmol) のメタノール (30 ml) 溶液に、氷冷下でアセトン 25 ml (340.5 mmol) とピロリジン 2.8 ml (33.5 mmol) を加えた後、室温で3日間攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 50 ml を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒: ヘキサン) で単離精製し、2.95 g (14.58 mmol) の黄色の液体を得た (収率 87%)。

分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 7.80 - 6.16 (m, 3H)、2.18 (d, 6H)、2.25 - 0.80 (m, 14H)、1.23 (s, 3H)

(3) 2-(3-(1-メチル-1-シクロヘキシル) シクロペンタジエニル)

－ 2 － （ 3 ， 6 － ジ ー t e r t － ブ チ ル フ ル オ レ ニ ル ） プ ロ バ ン の 合 成

3 ， 6 － ジ ー t e r t － ブ チ ル フ ル オ レ ン 2 . 6 4 g (9 . 5 m m o l) の T H F (4 5 m l) 溶 液 に 、 氷 冷 下 で n - ブ チ ル リ チ ウ ム の ヘ キ サ ン 溶 液 6 . 4 m l (1 0 . 4 m m o l) を 窒 素 雰 囲 気 下 で 滴 下 し 、 さ ら に 室 温 で 一 晩 攪 拌 し た 。 さ ら に 、 氷 冷 下 で こ の 赤 色 溶 液 に 3 - (1 - メ チ ル - 1 - シ ク ロ ヘ キ シ ル) - 6 , 6 - ジ メ チ ル フ ル ベ ン 2 . 0 0 g (9 . 9 m m o l) の T H F (3 0 m l) 溶 液 を 窒 素 雰 囲 気 下 で 滴 下 し 、 室 温 で 3 日 間 攪 拌 し た 。 反 応 液 を エ ー テ ル 1 0 0 m l で 希 釈 後 、 水 5 0 m l を 加 え た 。 分 離 し た 有 機 相 を 水 、 飽 和 食 塩 水 で 洗 浄 し た 後 、 硫 酸 マ グ ネ シ ウ ム で 乾 燥 し た 。 こ れ を 濾 過 し 、 濾 液 か ら 溶 媒 を 減 圧 下 で 除 去 し て 液 体 を 得 た 。 こ の 液 体 を カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー (シ リ カ ゲ ル 、 展 開 溶 媒 : ヘ キ サ ン) で 単 離 精 製 し 、 1 . 9 6 g (4 . 0 8 m m o l) の 白 色 の 固 体 を 得 た (収 率 4 3 %) 。 分 析 値 を 以 下 に 示 す 。

$^1\text{H-NMR}$ (2 7 0 M H z , C D C l ₃ , 中 、 T M S 基 準) δ 7 . 7 3 + 7 . 2 5 - 6 . 9 5 (d + m , 6 H) 、 6 . 5 1 + 6 . 1 1 + 5 . 9 8 + 5 . 7 3 (s + s + s + s , 2 H) 、 4 . 0 8 + 3 . 9 8 (d + s , 1 H) 、 3 . 1 7 + 3 . 0 8 + 2 . 9 8 (s + s + s , 2 H) 、 1 . 9 5 - 0 . 8 5 (m , 1 0 H + 3 H + 6 H) 、 1 . 3 8 (s , 1 8 H)

(4) ジ メ チ ル メ チ レ ン (3 - (1 - メ チ ル - 1 - シ ク ロ ヘ キ シ ル) シ ク ロ ペ ン タ ジ エ ニ ル) 3 , 6 - ジ ー t e r t - ブ チ ル - フ ル オ レ ニ ル ジ ル コ ニ ウ ム ジ ク ロ ラ イ ド の 合 成

氷 冷 下 で 2 - (3 - (1 - メ チ ル - 1 - シ ク ロ ヘ キ シ ル) シ ク ロ ペ ン タ ジ エ ニ ル) - 2 - (3 , 6 - ジ ー t e r t - ブ チ ル フ ル オ レ ニ ル) プ ロ バ ン 0 . 7 0 g (1 . 5 m m o l) の ジ エ チ ル エ ー テ ル (3 0 m l) 溶 液 に n - ブ チ ル リ チ ウ ム の ヘ キ サ ン 溶 液 (1 . 9 m l , 3 . 0 m m o l) を 窒 素 雰 囲 気 下 で 滴 下 し 、 さ ら に 室 温 で 一 晩 攪 拌 し た 。 こ の 溶 液 を - 7 8 ℃ に 冷 却 し 、 ジ ル コ ニ ウ ム テ ト ラ ク ロ ラ イ ド (T H F) 2 錯 体 0 . 5 3 g (1 . 4 m m o l) を 加 え 、 室 温 で 3 日 間 攪 拌 し た 。 こ の 反 応 溶 液 を 窒 素 雰 囲 気 下 で セ ラ イ ト 濾 過 し 、 得 ら れ た 液 体 か ら 溶 媒 を 減 圧 下 で 除 去 し て 0 . 8 0 g (1 . 2 5 m m o l) の オ レ ン ジ 色 の 固 体 を 得 た (収 率 8 5 %) 。

分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 8.10–7.10 (m, 6H)、6.16 + 5.75 + 5.58 (m+m+m, 3H)、2.44–1.14 (m, 10H + 3H + 6H)、1.46 (s, 18H)

FD-MS: m/z = 638、640、642 (M^+)

実施例 8

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレンの合成

窒素置換した 500 ml の 3 口フラスコに、フルオレン 9.72 g (58.6 mmol, 1 eq) と、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール 19.61 g (134 mmol, 2.3 eq) を、室温で添加した。脱水ジクロロメタン 85 ml を添加して、マグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで -8°C に冷却した (薄褐色スラリー)。ここに、粉碎した無水塩化アルミニウム 38.9 g (292 mmol, 5.0 eq) を、70 分かけて添加した後、 0°C で 2 時間攪拌し、さらにアイスバスを外して室温で 19 時間攪拌した (黒褐色溶液)。ガスクロマトグラフィーでフルオレンの消失を確認後、黒褐色溶液を氷水 150 ml 中に注いでクエンチした (黄褐色スラリー)。ジエチルエーテル 500 ml で可溶分を抽出後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、水洗した。分取した有機相を MgSO_4 で乾燥した後 MgSO_4 を遠別し、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去した。残さを桐山ロート上に移してヘキサン 10 ml で 6 回洗浄した後、減圧乾燥すると白色粉末が得られた (12.0 g, 53% yield)。

(2) 2-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-2-(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル)-プロパンの合成

1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h) -フルオレン 1.55 g (4.0 mmol) の THF (50 ml) 溶液に、氷冷下で *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 266 ml (4.2 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3-tert-ブチル-6, 6-ジメチルフルベン 0.97 g (6.0 mmol) の THF (25 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で一晩攪拌した後に水 60 ml を加えた。エーテルで抽出し、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン) で精製して 0.95 g の淡黄色の固体を得た (収率 43%)。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃ 中、TMS 基準) δ 7.54 (d, 2H)、7.10 (d, 2H)、6.55-5.68 (d+d, 2H)、4.06-4.02 (s+s, 1H)、3.19-3.06 (s+s, 2H)、1.67 (s, 8H)、1.36-1.20 (m, 33H)、1.00 (s, 6H)

(3) ジメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オ1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h) -フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 2-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-2-(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h) -フルオレニル)-プロパン 0.91 g (1.7 mmol) のエーテル (50 ml) 溶液に *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.1 ml (3.4 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で五日間攪拌した。-78℃に冷却した赤橙色の反応混合物にジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.64 g (1.7 mmol) を加え、室温で五日間攪拌した。得られた反応混合物をセライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ヘキサンから再結晶し 0.35 g のオレンジ色の固体を得た (収率 30%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 中、TMS 基準) δ 7.99 (s, 2 H)、7.59 (d, 2 H)、6.09 (t, 1 H)、5.53 (t, 1 H)、5.43 (t, 1 H)、2.30 (s, 6 H)、1.72 (s, 8 H)、1.52 – 1.14 (m, 33 H)

FD-MS: $m/z = 706, 708, 710 (M^+)$

実施例 9

〔ジメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 2-(シクロペンタジエニル)-2-(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) プロパンの合成

窒素置換した 200 ml の 3 口フラスコに、1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレン 3.11 g (8.04 mmol, 1 eq) を室温で添加した。脱水 THF 40 ml を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで 2℃ に冷却した (薄黄色溶液)。ここに、*n*-BuLi (ヘキサン溶液) 5.2 ml (8.48 mmol, 1.05 eq) を 10 分かけて滴下した後、脱水 THF 10 ml を加えて、さらにアイスバスを外して室温で 22 時間攪拌した (暗赤色スラリー)。このスラリーをアイスバスで 0℃ に冷却した後、ここに、6, 6-ジメチルフルベン 1.05 ml (8.54 mmol, 1.06 eq) を脱水 THF 10 ml に溶かした溶液を 15 分かけて滴下した (濃赤色溶液)。アイスバスを外して室温で 23 時間攪拌し、得られた暗赤褐色溶液を希塩酸水 100 ml 中に注いでクエンチした。有機層を飽和食塩水 100 ml で洗浄した後、水層からジエチルエーテル 50 ml で可溶分を抽出し、分取した有機相を合わせて MgSO_4 で乾燥した。 MgSO_4 を濾別した後、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去して黄橙色の固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) によって精製する

と白色粉末が得られた (2 . 7 0 g , 6 8 %) 。

$^1\text{H-NMR}$ (2 7 0 M H z , CDCl_3 , 中、TMS基準) : δ 1 . 0 2 , 1 . 0 4 (s , H , $-\text{CH}_3$ of Bridge) , 1 . 1 8 - 1 . 3 6 (m , 2 4 H , $-\text{CH}_2$ of OMOHDBFlu) , 1 . 6 3 - 1 . 7 2 (m , 8 H , $-\text{CH}_2-$ of OMOHDBFlu) , 3 . 0 8 , 3 . 0 9 , 3 . 1 9 (s , 2 H , $-\text{CH}_2-$ of Cp) , 3 . 9 7 , 4 . 0 2 (s , 1 H , 9 - H of OMOHDBFlu) , 5 . 9 0 - 6 . 9 7 (m , 2 H , $-\text{CH}-$ of Cp) , 6 . 9 5 , 7 . 0 7 , 7 . 5 4 (s , 4 H , Ph - H of OMOHDBFlu) ; OMOHDBFlu = 1 , 1 , 4 , 4 , 7 , 7 , 1 0 , 1 0 - オクタメチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 7 , 8 , 9 , 1 0 - オクタヒドロジベンゾ (b , h) - フルオレニル

(2) 2 - (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) - 2 - (1 , 1 , 4 , 4 , 7 , 7 , 1 0 , 1 0 - オクタメチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 7 , 8 , 9 , 1 0 - オクタヒドロジベンゾ (b , h) - フルオレニル) プロパンの合成

窒素置換したシュレンク (3 0 m l) に、2 - (シクロペンタジエニル) - 2 - (1 , 1 , 4 , 4 , 7 , 7 , 1 0 , 1 0 - オクタメチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 7 , 8 , 9 , 1 0 - オクタヒドロジベンゾ (b , h) - フルオレニル) プロパン 0 . 6 6 g (1 . 3 4 m m o l , 1 e q) を室温で添加した。脱水 THF 1 0 m l を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した (薄褐色溶液) 。ここに、 $n\text{-BuLi}$ (ヘキサン溶液) 0 . 8 8 m l (1 . 4 3 m m o l , 1 . 0 7 e q) を 1 ~ 2 分かけて滴下した後、アイスバスを外して室温で 6 6 時間攪拌した (暗紫色溶液) 。この溶液をアイスバスで冷却した後、ここにクロロトリメチルシラン 0 . 8 m l (6 . 3 1 m m o l , 4 . 7 1 e q) をシリンジで滴下した (赤褐色溶液) 。アイスバスを外して室温で 2 . 5 時間攪拌し、得られた薄黄色溶液を希塩酸水 5 0 m l 中に注いでクエンチした。ジエチルエーテル 3 0 m l で可溶分を抽出した後、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機相を MgSO_4 で乾燥した後 MgSO_4 を濾別して、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去して微黄色のアモルファスを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサン) によって精製すると

白色固体 0.71 g が得られた (93%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準): δ = 0.02 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.06, 1.08 (s, 6H, $-\text{CH}_3$ of Bridge), 1.26–1.47 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$ of OM OHDBFlu), 1.60–1.71 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$ of OMO OHDBFlu), 3.33 (s, 1H, 1-H of Cp), 4.08 (s, 1H, 9-H of OMOHDBFlu), 5.97–6.91 (m, 2H, $-\text{CH}-$ of fCp), 6.68, 7.46, 7.50, 7.56 (s, 4H, Ph-H of OMOHDBFlu)

(3) ジメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)

(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

窒素置換したシュレンク (50 ml) に、2- (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) -2- (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) プロパン 0.70 g (1.24 mmol, 1 eq) を室温で添加した。脱水ジエチルエーテル 23 ml を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した (微黄色溶液)。ここに、 $n\text{-BuLi}$ (ヘキサン溶液) 1.58 ml (2.58 mmol, 2.08 eq) をシリンジで滴下した後、アイスバスを外して室温で 20 時間攪拌した (橙赤色溶液)。この溶液中の溶媒を減圧留去した後、再度脱水ジエチルエーテル 15 ml を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した (橙赤色溶液)。ここに、 $n\text{-BuLi}$ (ヘキサン溶液) 0.38 ml (0.62 mmol, 0.50 eq) をシリンジで滴下した後、アイスバスを外して室温で 20 時間攪拌した (赤色溶液)。この溶液をドライアイス/メタノールバスで冷却した後、ここにジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.43 g (1.14 mmol, 0.92 eq) を加えた。ドライアイスの自然消滅とともに室温まで自然昇温しながら 23 時間攪拌し、得られた赤色スラリーの揮発分

を減圧留去した。残さに脱水ヘキサン 30 ml を加えた後、不溶物をフィルター濾過した。得られた赤色溶液の溶媒を減圧濃縮し、冷蔵庫中で保存すると赤色板状固体 0.28 g が得られた (33%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) : δ 0.11 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.23–1.51 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$ of OMOHDBFlu), 1.73–1.75 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$ of OMOHDBFlu), 2.33 (s, 6H, $-\text{CH}_3$ of Bridge), 5.49, 5.79, 6.30 (t, 3H, $-\text{CH}-$ of Cp), 7.60, 7.98 (s, 4H, Ph-H of OMOHDBFlu)
FD-MS : $m/z = 722, 724, 726$ (M^+)

実施例 10

〔ジメチルメチレン (3-(1,1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 6-メチル-6-エチルフルベンの合成

シクロペンタジエン 10.00 g (151.3 mmol) のメタノール (30 ml) 溶液に、氷冷下でメチルエチルケトン 13.6 ml (151.8 mmol) とピロリジン 12.8 ml (153.3 mmol) を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 200 ml で希釈後、水 100 ml を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (75–82 °C / 20 mmHg) により 9.20 g (76.55 mmol) の黄色の液体を得た (収率 51%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 6.50 (m, 4H), 2.55 (f, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.18 (t, 3H)

(2) (1,1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエンの合成

6-メチル-6-エチルフルベン 8.00 g (66.6 mmol) のエーテル (40 ml) 溶液に、氷冷下でメチルリチウムのエーテル溶液 66.0 ml (75.2 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。水 30

m l を加え、分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (165 °C / 270 mmHg) により 8.40 g (61.66 mmol) の薄黄色の液体を得た (収率 93%) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.55 + 6.41 + 6.26 + 6.14 + 5.96 (m + m + m + m + m, 3H), 2.94 + 2.88 (m + m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.12 (s, 6H), 0.72 (m, 3H)

(3) 3 - (1, 1 - ジメチルプロピル) - 6, 6 - ジメチルフルベン

(1, 1 - ジメチルプロピル) シクロペンタジエン 3.00 g (22.0 mmol) のメタノール (30 ml) 溶液に、氷冷下でアセトン 16.2 ml (220.4 mmol) とピロリジン 3.7 ml (44.0 mmol) を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 50 ml を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (100 °C / 1 mmHg) により 1.85 g (10.49 mmol) の黄色の液体を得た (収率 48%) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.52 (m, 2H), 6.13 (m, 1H), 2.18 (d, 6H), 1.52 (f, 2H), 1.18 (s, 6H), 0.80 (t, 3H)

(4) 2 - (3 - (1, 1 - ジメチルプロピル) - シクロペンタジエニル) - 2 - (3, 6 - ジーtert-ブチルフルオレニル) プロパンの合成

3, 6 - ジーtert-ブチルフルオレン 2.14 g (7.7 mmol) の THF (40 ml) 溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 5.0 ml (8.1 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3 - (1, 1 - ジメチルプロピル) - 6, 6 - ジメチルフルベン 1.81 g (10.3 mmol) の THF (30 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で 3 日間攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 50 ml を加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫

酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン）で単離精製し、2.06 g (4.53 mmol) の白色の固体を得た（収率 59 %）。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 7.72 + 7.20 - 6.95 (s + m, 6H)、6.42 + 6.08 + 5.92 + 5.72 (s + s + s + s, 2H)、4.05 (d, 1H)、3.13 + 2.98 + 2.88 (s + s + s, 2H)、1.52 (m, 2H)、1.38 (s, 18H) 1.19 + 1.13 (d + s, 6H)、1.08 (d, 6H)、0.82 (m, 3H)
 (5) ジメチルメチレン (3 - (1, 1 - ジメチルプロピル) - シクロペンタジエニル) (3, 6 - ジーtert - プロチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 2 - (3 - (1, 1 - ジメチルプロピル) - シクロペンタジエニル) - 2 - (3, 6 - ジーtert - プロチルフルオレニル) プロパン 0.82 g (1.8 mmol) のジエチルエーテル (30 ml) 溶液に n - プロチルリチウムのヘキサン溶液 2.3 ml (3.8 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。この溶液を -78℃ に冷却し、ジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.66 g (1.8 mmol) を加え、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を窒素雰囲気下でセライト濾過し、得られた液体から溶媒を減圧下で除去した。これに、ヘキサン 10 ml を加え、冷却して結晶化させることにより 0.38 g (0.62 mmol) の赤色の固体を得た（収率 34 %）。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 8.02 + 7.70、7.30 (t + m + m, 6H)、6.10 + 5.75 + 5.52 (t + t + t, 3H)、2.32 (d, 6H)、1.46 (s, 18H)、1.40 (f, 2H)、1.20 + 1.10 (s + s, 6H)、0.65 (t, 3H)
 FD-MS: m/z = 612、614、616 (M^+)

実施例 11

[ジメチルメチレン (3 - (1 - エチル - 1 - メチルプロピル) シクロペンタジ

エニル) (3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロ
ライドの合成]

(1) 6, 6-ジエチルフルベンの合成

シクロペンタジエン 22.00 g (332.8 mmol) のメタノール (35 ml) 溶液に、氷冷下でジエチルケトン 36.0 ml (665.1 mmol) とピロリジン 28.0 ml (335.5 mmol) を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 200 ml で希釈後、水 100 ml を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (78-83℃/4 mmHg) により 36.50 g (271.94 mmol) の黄色の液体を得た (収率 82%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.50 (m, 4 H)、2.55 (f, 4 H)、1.18 (t, 6 H)

(2) (1-エチル-1-メチルプロピル) シクロペンタジエン

6, 6-ジエチルフルベン 8.00 g (59.6 mmol) のエーテル (35 ml) 溶液に、氷冷下でメチルリチウムのエーテル溶液 60.0 ml (68.4 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。水 30 ml を加え、分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (92℃/40 mmHg) により 5.50 g (36.6 mmol) の薄黄色の液体を得た (収率 61%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.60-5.90 (m, 3 H)、2.94 + 2.88 (f + f, 2 H)、1.48 (m, 4 H)、1.08 (s, 3 H)、0.72 (m, 6 H)

(3) 3-(1-エチル-1-メチルプロピル)-6, 6-ジメチルフルベンの合成

(1-エチル-1-メチルプロピル) シクロペンタジエン 2.50 g (16.6 mmol) のメタノール (20 ml) 溶液に、氷冷下でアセトン 8.4 ml (114.4 mmol) とピロリジン 2.8 ml (33.5 mmol) を加えた後

、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル100mlで希釈後、水50mlを加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これを通し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒；ヘキサン）で単離精製し、2.90g（15.24mmol）の黄色の液体を得た（収率92%）。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （270MHz、 CDCl_3 、中、TMS基準） δ 6.50（m, 2H）、6.11（m, 1H）、2.13（d, 6H）、1.50（f, 4H）、1.09（d, 3H）、0.78（m, 6H）

（4）2-（3-（1-エチル-1-メチルプロピル）シクロペンタジエニル）-2-（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）プロパンの合成

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン1.93g（6.9mmol）のTHF（30ml）溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液4.7ml（7.6mmol）を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に3-（1-エチル-1-メチルプロピル）-6,6-ジメチルフルベン1.70g（8.9mmol）のTHF（10ml）溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で5日間攪拌した。反応液をエーテル100mlで希釈後、水50mlを加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを通過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒；ヘキサン）で単離精製し、1.20g（2.56mmol）の白色の固体を得た（収率37%）。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （270MHz、 CDCl_3 、中、TMS基準） δ 7.72+7.20-6.95（s+m, 6H）、6.42+6.08+5.92+5.72（s+s+s+s, 2H）、4.05（d, 1H）、3.13+2.98+2.88（s+s+s, 2H）、1.52（m, 4H）、1.38（s, 18H）、1.09, 1.06（m, m, 9H）、0.80（m, 6H）

（5）ジメチルメチレン（3-（1-エチル-1-メチルプロピル）シクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジ

クロライドの合成

氷冷下で 2 - (3 - (1 - エチル - 1 - メチルプロピル) シクロペンタジエニル) - 2 - (3 , 6 - ジ - *tert* - ブチル - フルオレニル) プロパン 0 . 7 0 g (1 . 5 m m o l) のジエチルエーテル (3 5 m l) 溶液に *n* - ブチルリチウムのヘキサン溶液 1 . 9 m l (3 . 1 m m o l) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。この溶液を - 7 8 °C に冷却し、ジルコニウムテトラクロライド (T H F) 2 錯体 0 . 5 5 g (1 . 5 m m o l) を加え、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を窒素雰囲気下でセライト濾過し、得られた液体から溶媒を減圧下で除去した。これに、ヘキサン 5 m l を加え、冷却して結晶化させることにより 0 . 3 3 g (0 . 5 2 m m o l) の赤色の固体を得た (収率 3 5 %) 。分析値を以下に示す。

¹ H - N M R (2 7 0 M H z , C D C l ₃ 中、T M S 基準) δ 8 . 0 0 + 7 . 7 0 , 7 . 3 0 (*t* + *m* + *m* , 6 H) , 6 . 0 9 + 5 . 7 4 + 5 . 5 2 (*t* + *t* + *t* , 3 H) , 2 . 3 1 (*m* , 6 H) , 1 . 4 6 (*s* , 1 8 H) , 1 . 2 7 (*m* , 4 H) , 1 . 1 0 (*m* , 3 H) , 0 . 6 4 (*m* , 6 H)

F D - M S : *m* / *z* = 6 2 6 , 6 2 8 , 6 3 0 (M⁺)

実施例 1 2

[ジメチルメチレン (3 - (1 , 1 , 3 - トリメチルブチル) シクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - *tert* - ブチル - フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 6 - メチル - 6 - イソブチルフルベン

シクロペンタジエン 1 0 . 0 0 g (1 5 1 . 3 m m o l) のメタノール (3 0 m l) 溶液に、氷冷下でメチルイソブチルケトン 1 8 . 9 m l (1 5 1 . 1 m m o l) とピロリジン 1 2 . 8 m l (1 5 3 . 3 m m o l) を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 1 0 0 m l で希釈後、水 5 0 m l を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (8 3 - 8 8 °C / 1 0 m m H g) により 1 5 . 8 0 g (1 0 6 . 5 8 m m o l) の黄色の液体を得た (収率 7 1 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 6.50 (m, 4 H)、2.42 (d, 2 H)、2.19 (s, 3 H)、1.96 (m, 1 H)、0.93 (d, 6 H)

(2) (1, 1, 3-トリメチルブチル) シクロペンタジエンの合成

6-メチル-6-イソブチルフルベン 8.00 g (54.0 mmol) のエーテル (30 ml) 溶液に、氷冷下でメチルリチウムのエーテル溶液 54.0 ml (61.6 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で4日間攪拌した。水 30 ml を加え、分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (120 °C / 25 mmHg) により 7.10 g (43.2 mmol) の薄黄色の液体を得た (収率 80%)。

(3) 3-(1, 1, 3-トリメチルブチル)-6, 6-ジメチルフルベンの合成

(1, 1, 3-トリメチルブチル) シクロペンタジエン 3.00 g (18.3 mmol) のメタノール (30 ml) 溶液に、氷冷下でアセトン 13.4 ml (182.5 mmol) とピロリジン 3.1 ml (36.6 mmol) を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 50 ml を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (130 °C / 1 mmHg) により 3.50 g (17.1 mmol) の黄色の液体を得た (収率 94%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 6.50 (m, 2 H)、6.11 (m, 1 H)、2.15 (d, 6 H)、1.52 (m, 1 H)、1.42 (d, 2 H)、1.17 (s, 6 H)、0.81 (d, 6 H)

(4) 2-(3-(1, 1, 3-トリメチルブチル) シクロペンタジエニル)-2-(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパンの合成

3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン 2.16 g (7.8 mmol) の THF (35 ml) 溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 5.0 ml (8.2 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さ

らに、氷冷下でこの赤色溶液に 3 - (1 , 1 , 3 - トリメチルブチル) - 6 , 6 - ジメチルフルベン 2 . 1 6 g (1 0 . 6 m m o l) の T H F (1 0 m l) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で 5 日間攪拌した。反応液をエーテル 1 0 0 m l で希釈後、水 5 0 m l を加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒 : ヘキサン) で単離精製し、2 . 8 0 g (5 . 8 0 m m o l) の白色の固体を得た (収率 7 4 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (2 7 0 M H z , C D C l ₃ , 中、T M S 基準) δ 7 . 7 1 + 7 . 1 4 - 6 . 9 5 (s + m , 6 H) , 6 . 4 2 + 6 . 0 8 + 5 . 9 2 + 5 . 7 2 (s + s + s + s , 2 H) , 4 . 0 5 (d , 1 H) , 3 . 1 3 + 2 . 9 8 + 2 . 8 8 (s + s + s , 2 H) , 1 . 6 2 (m , 1 H) , 1 . 4 5 (m , 2 H) , 1 . 3 8 (s , 1 8 H) , 1 . 2 2 + 1 . 1 8 + 1 . 0 6 (s + s + m , 1 2 H) , 0 . 8 0 (m , 6 H)

(5) ジメチルメチレン (3 - (1 , 1 , 3 - トリメチルブチル) シクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 2 - (3 - (1 , 1 , 3 - トリメチルブチル) シクロペンタジエニル) - 2 - (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) プロパン 0 . 8 7 g (1 . 8 m m o l) のジエチルエーテル (3 5 m l) 溶液に n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 2 . 3 m l (3 . 7 m m o l) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。この溶液を - 7 8 °C に冷却し、ジルコニウムテトラクロライド (T H F) 2 錯体 0 . 6 7 g (1 . 8 m m o l) を加え、室温で 2 日間攪拌した。この反応溶液を窒素雰囲気下でセライト濾過した。得られた液体から溶媒を減圧下で除去して 0 . 6 g (0 . 9 3 m m o l) の赤色の固体を得た (収率 5 2 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (2 7 0 M H z , C D C l ₃ , 中、T M S 基準) δ 8 . 0 0 + 7 . 7 0 , 7 . 3 0 (t + m + m , 6 H) , 6 . 0 6 + 5 . 6 9 + 5 . 4 9 (t + t + t , 3 H) , 2 . 2 8 (m , 6 H) , 1 . 4 1 (s , 1 8 H) , 1 . 4 2 - 0 .

6.4 (m, 9H), 0.59 (m, 6H)

FD-MS: $m/z = 640, 642, 644 (M^+)$

実施例 1.3

(ジメチルメチレン(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成)

(1) 2-(シクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)プロパンの合成

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン 3.0 g (10.8 mmol) の THF (40 ml) 溶液に、氷冷下で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 7.0 ml (11.3 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 6 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去した後、残留物をベンタンで洗浄し、乾燥して白色の固体を得た。さらに、氷冷下でこの固体を溶解した THF (30 ml) 溶液に 6,6-ジメチルフルベン 1.4 g (13.2 mmol) の THF (30 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、5 時間攪拌した後に水 30 ml を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体をメタノールから再結晶して 2.9 g の淡黄色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 7.73 (s, 2H), 7.20–6.98 (m, 4H), 6.95–5.93 (m, 3H), 4.06 (d, 1H), 3.13 (d, 2H), 1.39 (s, 18H), 1.07 (d, 6H)

(2) 2-(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)プロパンの合成

窒素置換したシュレンク (50 ml) に、2-(シクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)プロパン 1.44 g (3.74 mmol, 1 eq) を室温で添加した。脱水 THF 20 ml を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した (薄黄橙色溶液)。ここに、n-BuLi (ヘキサン溶液) 2.5 ml (1.63 mmol, 1.09 eq) を滴下した後、アイスバスを外して室温で 19 時間攪拌し

た（暗赤色溶液）。この溶液をアイ斯巴スで冷却した後、ここにクロロトリメチルシラン 2.7 ml (21.3 mmol, 5.70 eq) をシリンジで滴下した。アイ斯巴スを外して室温で 3 時間攪拌し、得られた黄色溶液を希塩酸水 80 ml 中に注いでクエンチした。ジエチルエーテル 100 ml で可溶分を抽出した後、有機層を飽和食塩水 50 ml で洗浄した。有機相を $MgSO_4$ で乾燥した後 $MgSO_4$ を遠別して、遠液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去して薄黄色固体を得た。これをメタノール 50 mL で洗浄し、減圧乾燥すると薄クリーム色粉末が得られた (1.44 g, 84%)。

^1H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$ 中、TMS 基準) : δ = 0.01 (s, 9H, $-Si(CH_3)_3$)、1.35、1.39 (s, 18H, tBu of 3,6-tBu₂Flu)、1.37、1.41 (s, 6H, $-CH_3$ of Bridge)、3.34 (s, 1H, 1-H of Cp)、4.14 (s, 1H, 9-H of 3,6-tBu₂Flu)、6.01、6.58、6.87 (m, 3H, $-CH-$ of Cp)、6.71–7.72 (m, 6H, Ph-H of 3,6-tBu₂Flu)

(3) ジメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)

(3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

窒素置換したシュレンク (50 ml) に、2-(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) プロパン 1.32 g (2.89 mmol, 1 eq) を室温で添加した。脱水ジエチルエーテル 30 ml を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイ斯巴スで冷却した（クリーム色スラリー）。ここに、 $n-BuLi$ (ヘキサン溶液) 3.9 ml (6.36 mmol, 2.20 eq) をシリンジで滴下した後、アイ斯巴スを外して室温で 27 時間攪拌した（黄橙色スラリー）。このスラリーをドライアイス/メタノールバスで冷却した後、ここにジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 1.09 g (2.89 mmol, 1.00 eq) を加えた。ドライアイスの自然消滅とともに室温まで自然昇温しながら 22 時間攪拌し、得られた赤橙色スラリーの揮発分を減圧留去した。残さに脱水ヘキサ

ン 50 ml を加えた後、不溶物をフィルター濾過した。フィルター上に残った橙色粉末に脱水ジクロロメタン 10 ml を加えて可溶分を濾過し、得られた暗赤色溶液の溶媒を減圧留去すると橙色固体が得られた (0.74 g、42%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 、中、TMS 基準) : δ 0.12 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、1.44 (s, 18H, tBu of 3,6-tBu₂Flu)、2.35 (s, 6H, $-\text{CH}_3$ of Bridge)、5.61、5.96、6.33 (t, 3H, $-\text{CH}-$ of Cp)、7.32、7.33 (d, 2H, 1,8-H of 3,6-tBu₂Flu)、7.70 (m, 2H, 2,7-H of 3,6-tBu₂Flu)、8.01 (s, 2H, 4,5-H of 3,6-tBu₂Flu)

FD-MS : $m/z = 614, 616, 618$ (M^+)

実施例 1.4

〔ジメチルメチレン (3-(1,1-ジメチルブチル)シクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 6-メチル-6-プロピルフルベンの合成

シクロペンタジエン 10.00 g (151.3 mmol) のメタノール (40 ml) 溶液に、氷冷下でメチルプロピルケトン 18.6 ml (174.2 mmol) とピロリジン 4.5 ml (54.7 mmol) を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 50 ml を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (70°C / 1 mmHg) により 12.30 g (91.64 mmol) の黄色の液体を得た (収率 61%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 、中、TMS 基準) δ 6.55 (m, 4H)、2.56 (m, 2H)、2.23 (t, 3H)、1.67 (m, 2H)、1.00 (m, 3H)

(2) (1,1-ジメチルブチル)シクロペンタジエン

6-メチル-6-プロピルフルベン 7.00 g (52.2 mmol) の THF

(40 ml) 溶液に、氷冷下でメチルリチウムのエーテル溶液 50.3 ml (57.3 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 30 ml を加え、分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体から減圧蒸留 (75 °C / 5 - 7 mmHg) により 6.40 g (42.6 mmol) の薄黄色の液体を得た (収率 82 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.55 + 6.41 + 6.26 + 6.14 + 5.96 (m + m + m + m + m, 3 H)、2.94 + 2.88 (m + m, 2 H)、1.48 (m, 2 H)、1.12 (s, 6 H)、1.00 - 0.80 (m, 5 H)

(3) 3 - (1, 1 - ジメチルブチル) - 6, 6 - ジメチルフルベンの合成

(1, 1 - ジメチルブチル) シクロペンタジエン 3.00 g (20.0 mmol) のメタノール (30 ml) 溶液に、氷冷下でアセトン 14.6 ml (198.8 mmol) とピロリジン 2.5 ml (29.9 mmol) を加えた後、室温で 3 日間攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 50 ml を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒 : ヘキサン) で単離精製し、2.70 g (14.19 mmol) の黄色の液体を得た (収率 71 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.51 (m, 2 H)、6.11 (m, 1 H)、2.15 (d, 6 H)、1.44 (m, 2 H)、1.26 - 1.10 (m, 2 H)、1.15 (s, 6 H)、0.85 (t, 3 H)

(4) 2 - (3 - (1, 1 - ジメチルブチル) シクロペンタジエニル) - 2 - (3, 6 - ジーtert-ブチルフルオレニル) プロパンの合成

3, 6 - ジーtert-ブチルフルオレン 1.70 g (6.1 mmol) の THF (40 ml) 溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 3.9 ml

1 (6 . 4 m m o l) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3 - (1 , 1 - ジメチルブチル) - 6 , 6 - ジメチルフルベン 1 . 2 2 g (6 . 4 m m o l) の T H F 3 5 m l 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 1 0 0 m l で希釈後、水 5 0 m l を加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒 : ヘキサン) で単離精製し、1 . 7 3 g (3 . 6 9 m m o l) のオイル状の液体を得た (収率 6 1 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (2 7 0 M H z , C D C l ₃ , 中、T M S 基準) δ 7 . 7 1 + 7 . 1 6 - 6 . 9 5 (s + m , 6 H) 、 6 . 4 2 - 5 . 7 0 (m , 2 H) 、 4 . 0 3 (d , 1 H) 、 3 . 1 2 + 3 . 0 3 + 2 . 9 4 (s + s + s , 2 H) 、 1 . 3 8 (s , 1 8 H) 、 1 . 2 7 + 1 . 1 8 (m + d , 1 0 H) 、 1 . 0 6 (s , 6 H) 、 0 . 9 2 (m , 3 H)

(5) ジメチルメチレン (3 - (1 , 1 - ジメチルブチル) シクロペンタジエニル) 3 , 6 - ジー t e r t - ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 2 - (3 - (1 , 1 - ジメチルブチル) シクロペンタジエニル) - 2 - (3 , 6 - ジー t e r t - ブチルフルオレニル) プロパン 0 . 6 0 g (1 . 3 m m o l) のジエチルエーテル (5 0 m l) 溶液に n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 1 . 6 m l (2 . 6 m m o l) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 3 日間攪拌した。この溶液を - 7 8 °C に冷却し、ジルコニウムテトラクロライド (T H F) 2 錯体 0 . 4 6 g (1 . 2 m m o l) を加え、室温で 4 日間攪拌した。この反応溶液を窒素雰囲気下でセライト濾過し、得られた液体から溶媒を減圧下で除去した。これに、ヘキサン 1 5 m l を加え、冷却して結晶化させることにより 0 . 3 3 g (0 . 5 3 m m o l) の赤色の固体を得た (収率 4 3 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (2 7 0 M H z , C D C l ₃ , 中、T M S 基準) δ 8 . 0 1 + 7 . 7 0 、 7 . 3 0 (t + m + m , 6 H) 、 6 . 0 7 + 5 . 7 2 + 5 . 5 0 (t + t +

t, 3 H)、2.31 (d, 6 H)、1.44 (s, 18 H)、1.42-0.

80 (m, 10 H)、0.76 (t, 3 H)

FD-MS: m/z = 626、628、630 (M⁺)

実施例 15

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパンの合成

窒素雰囲気下、2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン 2.45 g (8.80 mmol) の THF (50 ml) 溶液に、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 5.67 ml (9.24 mmol) を 0℃ で滴下後、室温でオーバーナイト攪拌した。続けて窒素雰囲気下、この溶液に 3-tert-ブチル-6,6-ジメチルフルベン 2.85 g (17.6 mmol) の THF (30 ml) 溶液を 0℃ で滴下し、室温でオーバーナイト攪拌し反応させた。反応後、水 30 ml を加え、エーテルで抽出し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥して得られた溶液を減圧下で溶媒を留去してクルードの黄色固体を得た。これをメタノールで洗浄し、パウダー状の白色固体を 2.77 g 得た (収率 71.5%)。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270 MHz、CDCl₃、中、TMS 基準): δ 7.56 (d, 2 H)、7.33-7.12 (4 H)、6.59-5.68 (2 H)、4.14-4.05 (1 H)、3.21-3.04 (2 H)、1.29 (s, 18 H)、1.01 (s, 6 H)

(2) ジメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

-78℃ で 2-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-2-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン 1.0 g (2.27 mmol) のジエチルエーテル (50 ml) 溶液に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.9 ml (4.65 mmol) を窒素雰囲気下で滴下した。攪拌を続けながら自然に室温まで昇温し、オーバーナイト反応することによって赤色溶液を得た。こ

の溶液を再度 -78°C に冷却し、ジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.86 g (2.27 mmol) を窒素雰囲気下で加えた後、自然に室温に昇温しながら攪拌を続け反応させた。得られた赤色懸濁液をセライトでろ過し白色固体を除去した後、オレンジ色のろ液を濃縮乾燥してクルードの赤色固体を得た。これをトルエン 5 ml で再結晶して 113 mg の赤色固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz , CDCl_3 , 中、TMS 基準) : δ $8.00 - 7.95$ (2 H)、 $7.72 - 7.58$ (4 H)、 6.12 (t, 1 H)、 5.60 (t, 1 H)、 5.56 (t, 1 H)、 2.36 (s, 6 H)、 1.34 (s, 18 H)、 1.14 (s, 9 H)

FD-MS : $m/z = 598, 600, 602$ (M^+)

実施例 16

〔ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 1-(シクロペンタジエニル)-1-(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジフェニルメタンの合成

氷冷下で 3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン 2.5 g (9.0 mmol) の THF (40 ml) 溶液に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 6.1 ml (9.8 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 4 時間攪拌した。この溶液を再び氷冷し 6, 6-ジフェニルフルベン 2.5 g (10.8 mmol) の THF (30 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、5 時間室温で攪拌した後水 50 ml を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体をメタノールから再結晶して 3.4 g の淡黄色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz , CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 7.47 (s, 2 H)、 7.28 (br, 4 H)、 $7.07 - 7.01$ (br, 10 H)、 $6.51 - 6.18$ (m, 3 H)、 $5.46 + 5.41$ (s + s, 1 H)、 $2.94 + 2.86$ (s + s, 2 H)、 1.30 (s, 18 H)

(2) 1 - (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) - 1 - (3 , 6 - ジ - *tert* - ブチルフルオレニル) ジフェニルメタンの合成

氷冷下で 1 - (シクロペンタジエニル) - 1 - (3 , 6 - ジ - *tert* - ブチルフルオレニル) ジフェニルメタン 0.45 g (0.88 mmol) の THF (30 ml) 溶液に *n* - ブチルリチウムのヘキサン溶液 0.54 ml (0.97 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 16 時間攪拌した。 - 78 °C に冷却した後、塩化トリメチルシラン 0.22 ml (1.76 mmol) の THF (10 ml) 溶液をゆっくり加え、室温で 6 時間攪拌した。反応液に水 20 ml を加えて反応を停止しジエチルエーテルで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧乾固し、得られた黄色固体を少量のメタノールで洗浄して減圧下で乾燥し 0.42 g の乳白色固体を得た (81.8%) 。

¹H - NMR (270 MHz, CDCl₃ 中、TMS 基準) δ 7.80 (t, 2 H)、7.63 (dd, 2 H)、7.31 (ddd, 2 H)、6.99 (dd, 1 H)、6.50 (t, 1 H)、6.44 (dd, 1 H)、1.80 (d, 6 H)、1.41 (d, 18 H)、1.12 (s, 9 H)

(3) ジフェニルメチレン (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - *tert* - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 1 - (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) - 1 - (3 , 6 - ジ - *tert* - ブチルフルオレニル) ジフェニルメタン 0.58 g (1.14 mmol) の THF (40 ml) 溶液に *n* - ブチルリチウムのヘキサン溶液 1.47 ml (2.40 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 8 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去し、赤橙色の固体を得た。この固体に - 78 °C でジクロロメタン 100 ml を加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を - 78 °C に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.44 g (1.02 mmol) のジクロロメタン (5 ml) 懸濁液に加え、 - 78 °C で 4 時間攪拌し、徐々に昇温して室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去し黄茶色の固体を得た。さらに、この固体をヘキサンで抽出、セライト濾過し、濾液を減圧下で濃縮した後、 - 25 °C に保ち橙色固体を得た。この固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、0.19 g の赤橙色の固体を得た。分析

値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS基準) δ 7.80 (t, 2 H)、7.63 (dd, 2 H)、7.31 (ddd, 2 H)、6.99 (dd, 1 H)、6.50 (t, 1 H)、6.44 (dd, 1 H)、1.80 (d, 6 H)、1.41 (d, 18 H)、1.12 (s, 9 H)

FD-MS: $m/z = 738, 740, 742$ (M^+)

実施例 17

[ジフェニルメチレン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成]

(1) フェニルシクロペンタジエンの合成

氷冷下で塩化フェニルマグネシウムの THF 溶液 160 ml (120 mmol) に 2-シクロペンテノン 8.38 ml (100 mmol) の THF (70 ml) 溶液を滴下した。0℃で1時間攪拌した後、さらに室温で1時間攪拌し、飽和塩化アンモニウム水溶液 200 ml を滴下した。この反応液にジエチルエーテルを加えて抽出を行い、このエーテル溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒を留去してフェニルシクロペンテノールの粗製物を金色液体として得た (17.5 g)。この粗製物 6 g をガラスチューブオープンに入れ、常圧で 180~190℃で1時間加熱した後に室温まで冷却し、次に減圧下 (1~4 mmHg) で徐々に加熱して (最終的には) 195℃まで昇温した結果、2.5 g の白色結晶が昇華した (51.3%)。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS基準) δ {7.58 (dd)、7.50 (dd)、7.47-7.10 (m)、5 H}、{6.94 (dt)、6.89 (p)、6.65 (p)、7.58 (m)、6.43 (m)、3.38 (t)、3.19 (t)、5 H}

(2) 3, 6, 6-トリフェニルフルベンの合成

フェニルシクロペンタジエン 2.5 g (17.6 mmol) のトルエン (30 ml) 溶液を氷冷し、*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 13.0 ml (21.1

mmol) を滴下した。生成した白色スラリーを室温で一晩攪拌した。このスラリーから溶媒を遠別し、THF 溶液 (茶褐色溶液) とした後に、氷冷下でベンゾフェノン 3.2 g (17.6 mmol) の THF (10 ml) 溶液を加えて、室温で 1 晩攪拌を行った。水を加えた後にジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥、エーテルを留去して得られた赤色粘調液体をシリカゲルカラムで精製し、赤色固体を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ { 7.81 (d), 7.61 (d), 7.56–7.24 (m), 1.5 H }, 7.04 (dd, 1 H), 6.59 (t, 1 H), 6.46 (dd, 1 H)

(3) 1-(3-フェニルシクロペンタジエニル)-1-(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレニル)ジフェニルメタン

氷冷下で 1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレン 1.0 g (2.59 mmol) の THF (30 ml) 溶液に *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 1.75 ml (2.85 mmol) を窒素雰囲気下で滴下した。室温で 4 時間攪拌した後、3, 6, 6-トリフェニルフルベン 0.92 g (3.11 mmol) の THF (10 ml) 溶液を室温でゆっくり加え、15 時間攪拌した。反応液に水 20 ml を加えて反応を停止しジエチルエーテルで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に減圧乾固し、得られた黄色固体を少量のメタノールで 2 回洗浄して減圧下で乾燥し 1.24 g の乳白色固体を得た (69.1%)。

(4) ジフェニルメチレン(3-フェニルシクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

氷冷下で 1-(3-フェニルシクロペンタジエニル)-1-(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレニル)ジフェニルメタン 1.20 g (1.73 mmol) の THF (30 ml) 溶液に *n*-ブチルリチウムのヘキサン

溶液 2.23 ml (3.63 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 8 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去し、赤橙色の固体を得た。この固体に -78°C でジクロロメタン 100 ml を加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を -78°C に冷却したチタニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.59 g (1.56 mmol) のジクロロメタン (5 ml) 懸濁液に加え、 -78°C で 4 時間攪拌し、徐々に昇温して室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去し黄茶色の固体を得た。さらに、この固体をヘキサンで抽出、セライト濾過し、濾液を減圧下で濃縮した後、少量のジエチルエーテルを添加すると、橙色の沈殿が生成した。母液を除き減圧し、3 mg の赤橙色の固体を得た (収率 2.3%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準) δ 8.07 (d, 2H)、8.01 (d, 2H)、7.89 (d, 2H)、7.48 (tt, 2H)、7.33 (p, 5H)、7.26 (s, 3H)、7.18 (m, 2H)、6.49 (m, 1H)、6.24 (d, 2H)、5.74 (t, 1H)、5.66 (t, 1H)、1.73–1.52 (m, 6H)、1.47 (s, 3H)、1.42 (s, 3H)、1.39 (s, 6H)、1.24 (d, 3H)、0.97 (d, 6H)、0.84 (d, 6H)

FD-MS: $m/z = 850, 852, 854$ (M^+)

実施例 18

[ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h) -フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 1-(シクロペンタジエニル)-1-(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h) -フルオレニル)-ジフェニルメタンの合成

窒素置換した 200 ml の 3 口フラスコに、1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h) -フルオレン 2.64 g (6.83 mmol, 1 eq) を室温で添

加した。脱水THF 40 mlを加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した（薄黄色溶液）。ここに、*n*-BuLiのヘキサン溶液 4.6 ml (7.50 mmol, 1.10 eq)を10分かけて滴下した後、アイスバスを外して室温で23時間攪拌した（暗赤色溶液）。この溶液をアイスバスで1℃に冷却した後、ここに、6,6-ジフェニルフルベン2.06 g (8.94 mmol, 1.31 eq)を脱水THF 20 mlに溶かした溶液を20分かけて滴下した（暗赤色スラリー）。アイスバスを外して室温で65時間攪拌し、得られた暗赤褐色溶液を希塩酸水100 ml中に注いでクエンチした。水層からジエチルエーテル70 mlで可溶分を抽出し、有機層を飽和食塩水100 mlで洗浄した。分取した有機相をMgSO₄で乾燥し、MgSO₄を濾別した後、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去して橙黄色のアモルファスを得た。これをメタノールで洗浄、濾過した後、減圧デシケーター中で乾燥すると微黄色粉末が3.31 g得られた（収率79%）。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 中, TMS基準): δ 0.86-1.40 (m, 24 H, -CH₃ of OMOHDBFlu), 1.60-1.62 (m, 8 H, -CH₂- of OMOHDBFlu), 2.8-3.1 (br, 2 H, -CH₂- of Cp), 5.37, 5.42 (s, 1 H, 9-H of OMOHDBFlu), 6.0-6.6 (br, 3 H, -CH- of Cp), 6.9-7.5 (br, 14 H, Ph-H of OMOHDBFlu, Ph-H of Bridge).

(2) 1-(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)-1-(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ(b,h)-フルオレニル)-ジフェニルメタンの合成
窒素置換したシュレンク(30 ml)に、1-(シクロペンタジエニル)-1-(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ(b,h)-フルオレニル)-ジフェニルメタン0.92 g (1.48 mmol, 1 eq)を室温で添加した。脱水THF 20 mlを加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した（薄橙褐色溶液）。ここに、*n*-BuLiのヘキサン溶液1

0 ml (1.63 mmol, 1.10 eq) を滴下した後、アイスバスを外して室温で18時間攪拌した(暗赤色溶液)。この溶液をアイスバスで冷却した後、ここにクロロトリメチルシラン1.05 ml (8.28 mmol, 5.59 eq) をシリンジで滴下した(暗褐色溶液)。アイスバスを外して室温で3時間攪拌し、得られた暗褐色溶液を希塩酸水50 mL 中に注いでクエンチした。ジエチルエーテル30 ml で可溶分を抽出した後、有機層を飽和食塩水50 ml で洗浄した。有機相をMgSO₄ で乾燥した後MgSO₄ を遠別して、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去して黄褐色のアモルファスを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン:ジクロロメタン=19:1)によって精製すると薄黄色アモルファスが0.62 g 得られた(収率61%)。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃ 中、TMS 基準): δ-0.22 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.86-1.31 (m, 24H, -CH₃ of OMOHDBFIu), 1.60-1.62 (m, 8H, -CH₂- of OMOHDBFIu), 3.20 (br, 1H, 1-H of Cp), 5.52 (s, 1H, 9-H of OMOHDBFIu), 6.3 (br, 2H, -CH- of Cp), 6.8-7.7 (br, 14H, Ph-H of OMOHDBFIu, Ph-H of Bridge)

(3) ジフェニルメチレン(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成

窒素置換したシュレンク(50 ml)に、1-(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)-1-(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレニル)-ジフェニルメタン0.62 g (0.90 mmol, 1 eq) を室温で添加した。脱水ジエチルエーテル15 ml を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した(黄色溶液)。ここに、n-BuLi (ヘキサン溶液) 1.25 ml (2.04 mmol, 2.27 eq)

をシリンジで滴下した後、アイスバスを外して室温で22時間攪拌した（橙色スラリー）。このスラリーをドライアイス／メタノールバスで冷却した後、ここにジルコニウムテトラクロライド（THF）2錯体20.32g（0.86mmol、0.95eq）を加えた。ドライアイスが自然消滅とともに室温まで自然昇温しながら24時間攪拌し、得られた暗褐色スラリーの揮発分を減圧留去した。残さに脱水ヘキサン50mlを加えた後、不溶物をフィルター濾過した。得られた橙褐色溶液の溶媒を減圧濃縮し、冷蔵庫中で保存するとピンク色粉末が0.20g得られた（28%）。

$^1\text{H-NMR}$ （270MHz、 CDCl_3 、中、TMS基準）： δ 0.12（s，H，-Si（ CH_3 ）），0.82-1.49（m，24H，- CH_3 of OMOHDBFlu），1.58-1.70（m，8H，- CH_2 - of OMOHDBFlu），5.49、5.77、6.34（t，H，-CH- of Cp），6.16、6.18、8.04（s，4H，Ph-H of OMOHDBFlu），7.27-8.01（m，10H，Ph-H of Bridge）

FD-MS： m/z = 846、848、850（ M^+ ）

実施例 19

〔メチルフェニルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3，6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドの合成〕

（1）3-tert-ブチル-6，6-メチルフェニルフルベンの合成

tert-ブチルシクロペンタジエン3.78g（30.9mmol）のTHF（35ml）溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液20.0ml（32.6mmol）を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で8時間攪拌した。さらに、氷冷下でこの溶液にアセトフェノン3.73g（31.0mmol）のTHF（10ml）溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル100mlで希釈後、水50mlを加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー

(シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン)で単離精製し、1.70 g (7.58 mmol)の赤色液体を得た(収率25%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS基準) δ 7.39 (m, 5H)、6.63 + 6.53 + 6.23 + 6.16 + 5.81 (m + m + m + m + m, 3H)、2.50 (d, 3H)、1.23 + 1.15 (s + s, 9H)

(2) 1-フェニル-1-(3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-エタンの合成

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン 1.92 g (6.9 mmol)のTHF (30 ml)溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 4.4 ml (7.2 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に3-tert-ブチル-6,6-メチルフェニルフルベン 1.70 g (7.6 mmol)のTHF (40 ml)溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 100 mlで希釈後、水 50 mlを加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体をメタノール 50 mlでリスラリーした後、濾過することにより、1.0 g (1.99 mmol)の白色固体を得た(収率29%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS基準) δ 7.71 + 7.63 (d + d, 5H)、7.40 + 7.28 + 7.10 + 6.90 + 6.69 + 6.46 + 5.94 (t + t + m + d + d + s + m, 8H)、4.86 (s, 1H)、3.13 + 3.05 + 2.96 + 2.88 (s + s + s + s, 2H)、1.35 (d, 18H)、1.20 (d, 9H)、1.00 (s, 3H)

(3) メチルフェニルメチレン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で1-フェニル-1-(3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-エタン 0.53 g (1.1 mmol)のエーテル (50 ml)溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 1.4 ml (2.3 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で二日

間攪拌した。−78℃に冷却した赤橙色の反応混合物にジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.41 g (1.1 mmol) を加え、室温で三日間攪拌した。得られた反応混合物をセライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ジエチルエーテルから再結晶し 0.20 g のオレンジ色の固体を得た (収率 28%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 8.03 (dd, 2H)、7.89–7.38 (m, 7H)、6.96 (dd, 1H)、6.09 (t, 1H)、6.07 (d, 1H)、5.68 (t, 1H)、5.65 (t, 1H)、2.46 (s, 3H)、1.47 (s, 9H)、1.37 (s, 9H)、1.22 (s, 9H)

FD-MS: m/z = 660, 662, 664 (M^+)

実施例 20

[ジエチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) 3-tert-ブチル-6, 6-ジエチルフルベンの合成

氷冷下で tert-ブチルシクロペンタジエン 1.53 g (13 mmol) の THF 溶液に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 9.0 ml (14 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに −78℃で 3-ペンタノン 1.7 ml (16 mmol) を加えた後、室温で二日間攪拌した。反応溶液に水を加え、エーテルで抽出し、溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒: ヘキサン) から 1.50 g の黄色液体を得た (収率 63%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.52 (qd, 2H)、6.11 (t, 1H)、2.53 (qd, 4H)、1.20 (s, 9H)、1.17–1.12 (m, 6H)

(2) 3-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-3-(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-ペンタンの合成

3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン 1.99 g (7.1 mmol) の THF (30 ml) 溶液に、氷冷下で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 4.6 ml

1 (7 . 5 m m o l) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に 3 - t e r t - ブチル - 6 , 6 - ジエチルフルベン 1 . 5 0 g (7 . 9 m m o l) の T H F (3 0 m l) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 1 0 0 m l で希釈後、水 5 0 m l を加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒 : ヘキサン) で単離精製し、2 . 3 4 g (4 . 9 9 m m o l) の白色固体を得た (収率 7 0 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (2 7 0 M H z , C D C l ₃ , 中、T M S 基準) δ 7 . 6 5 + 7 . 2 6 - 7 . 1 2 (d + m , 6 H) 、 6 . 1 2 - 5 . 6 0 (m , 2 H) 、 4 . 0 6 (d , 1 H) 、 2 . 8 0 (s , 2 H) 、 1 . 8 0 (m , 4 H) 、 1 . 3 8 (s , 1 8 H) 、 1 . 0 8 (s , 9 H) 、 0 . 6 6 (m , 6 H)

(3) ジエチルメチレン (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 3 - (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) - 3 - (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) - ペンタン 0 . 7 4 g (1 . 7 m m o l) のエーテル (5 0 m l) 溶液に n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 2 . 2 m l (3 . 6 m m o l) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で二日間攪拌した。 - 7 8 °C に冷却した赤橙色の反応混合物にジルコニウムテトラクロライド (T H F) 2 錯体 0 . 6 6 g (1 . 7 m m o l) を加え、室温で一昼夜攪拌した。得られた反応混合物をセライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ヘキサンから再結晶し 0 . 4 4 g のオレンジ色の固体を得た (収率 4 0 %) 。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (2 7 0 M H z , C D C l ₃ , 中、T M S 基準) δ 8 . 0 0 (s , 2 H) 、 7 . 7 0 (d , 1 H) 、 7 . 6 4 (d , 1 H) 、 7 . 3 2 (d , 1 H) 、 7 . 3 1 (d , 1 H) 、 6 . 1 0 (t , 1 H) 、 5 . 7 1 (t , 1 H) 、 5 . 5 0 (t , 1 H) 、 2 . 7 6 (q , 4 H) 、 1 . 4 3 (s , 1 8 H) 、 1 . 2 6 (t , 6 H) 、 1 . 1 4 (s , 9 H)

FD-MS : $m/z = 626, 628, 630 (M^+)$

実施例 2.1

〔シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 1-(シクロペンタジエニル)-1-(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) シクロヘキサンの合成

窒素置換した 200 ml の 2 口フラスコに、3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン 1.96 g (7.04 mmol, 1 eq) を室温で添加した。脱水 THF 40 ml を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した (無色透明溶液)。ここに、n-BuLi のヘキサン溶液 5.0 ml (8.15 mmol, 1.16 eq) を 5 分かけて滴下した後、アイスバスを外して室温で 21 時間攪拌した (赤色溶液)。この溶液をアイスバスで冷却した後、ここに、6-シクロヘキシルフルベン 1.37 g (9.37 mmol, 1.33 eq) を脱水 THF 5 ml に溶かした溶液を 10 分かけて滴下した。アイスバスを外して室温で 42 時間攪拌し、得られた茶赤色溶液を希塩酸水 50 ml 中に注いでクエンチした。水層からジエチルエーテル 100 ml で可溶分を抽出し、有機層を飽和食塩水 80 ml で洗浄した。分取した有機相を $MgSO_4$ で乾燥し、 $MgSO_4$ を遠別した後、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去して茶黄色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) によって精製すると白色固体が 1.31 g 得られた (収率 44%)。

^1H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$ 中、TMS 基準) : δ 1.23-1.87 (br, 10H, $-CH_2-$ of Bridge), 1.38 (s, 18H, tBu of 3, 6- tBu_2Flu), 2.81, 3.02 (m, 2H, $-CH_2-$ of Cp), 3.83, 3.85 (s, 1H, 9-H of 3, 6- tBu_2Flu), 5.91, 5.96, 6.30, 6.43, 6.56 (m, 4H, $-CH-$ of Cp), 7.08 (s, 2H, 1, 8-H of 3, 6- tBu_2Flu), 7.13-7.19 (m, 2H, 2, 7-H of 3, 6- tBu_2Flu), 7.66 (s, 2H, 4, 5-H of 3

, 6 - t B u₂ F l u)

(2) 1 - (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) - 1 - (3 , 6 - ジ
- t e r t - ブチルフルオレニル) シクロヘキサンの合成

窒素置換したシュレンク (3 0 m l) に、1 - (シクロペンタジエニル) - 1
- (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) シクロヘキサン 0 . 8 6 g
(2 . 0 2 m m o l , 1 e q) を室温で添加した。脱水 T H F 1 2 m l を加えて
マグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した
(無色透明溶液) 。ここに、n - B u L i (ヘキサン溶液) 1 . 4 m l (2 . 2
8 m m o l , 1 . 1 3 e q) を滴下した後、アイスバスを外して室温で 1 9 時間
攪拌した。この溶液をアイスバスで冷却した後、ここにクロロトリメチルシラン
1 . 6 m l (1 2 . 6 m m o l , 6 . 2 4 e q) をシリンジで滴下した。アイス
バスを外して室温で 4 時間攪拌し、得られた黄色溶液を希塩酸水 5 0 m l 中に注
いでクエンチした。ジエチルエーテル 7 0 m l で可溶分を抽出した後、有機層を
飽和食塩水 5 0 m l で洗浄した。有機相を M g S O₄ で乾燥した後 M g S O₄ を
濾別して、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去して黄色のアモル
ファスを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサ
ン) によって精製すると白色アモルファスが 0 . 4 6 g 得られた (収率 4 6 %)

¹ H - N M R (2 7 0 M H z , C D C l₃ 中、T M S 基準) : δ - 0 . 0 3 (s
, 9 H , - S i (C H₃)₃) , 1 . 1 1 - 2 . 2 0 (b r , 1 0 H , - C H₂
- o f B r i d g e) , 1 . 3 6 , 1 . 3 8 , 1 . 4 0 (s , 1 8 H , t B
u o f 3 , 6 - t B u₂ F l u) , 3 . 2 0 (s , 1 H , 1 - H o f C
p) , 3 . 8 5 , 3 . 8 7 (s , 1 H , 9 - H o f 3 , 6 - t B u₂ F l u
) , 5 . 9 4 - 6 . 5 2 (m , 3 H , - C H - o f C p) , 6 . 6 8 - 7 .
6 7 (m , 6 H , P h - H o f 3 , 6 - t B u₂ F l u)

(3) シクロヘキシリデン (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3
, 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

窒素置換したシュレンク (3 0 m l) に、1 - (3 - トリメチルシリルシクロ
ペンタジエニル) - 1 - (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) シク

ロヘキサン 0.46 g (0.93 mmol, 1 eq) を室温で添加した。脱水ジエチルエーテル 10 ml を加えてマグネティックスターラーで攪拌して溶かし、この溶液をアイスバスで冷却した（無色透明溶液）。ここに、*n*-BuLi のヘキサン溶液 1.25 ml (2.04 mmol, 2.19 eq) をシリンジで滴下した後、アイスバスを外して室温で 22 時間攪拌した（赤褐色溶液）。このスラリーをドライアイス／メタノールバスで冷却した後、ここにジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.35 g (0.92 mmol, 0.99 eq) を加えた。ドライアイスの自然消滅とともに室温まで自然昇温しながら 24 時間攪拌し、得られた濃橙色スラリーの揮発分を減圧留去した。残さに脱水ヘキサン 40 ml を加えた後、不溶物をフィルター濾過した。フィルター上に残った橙褐色粉末に脱水ジクロロメタン 5 ml を加えて可溶分を濾過し、得られた赤色溶液の溶媒を減圧留去すると橙色固体が 0.34 g 得られた（収率 57 %）。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 中, TMS 基準): δ 0.12 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 1.44, 1.45 (s, 18H, tBu of 3,6-tBu₂Flu), 1.68-3.32 (br, 10H, -CH₂- of Bridge), 5.62, 5.96, 6.33 (t, 3H, -CH- of Cp), 7.34, 7.34 (d, 2H, 1,8-H of 3,6-tBu₂Flu), 7.61, 7.65 (d, 2H, 2,7-H of 3,6-tBu₂Flu), 8.02 (s, 2H, 4,5-H of 3,6-tBu₂Flu)

FD-MS: m/z = 654, 656, 658 (M⁺)

実施例 2.2

〔シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 3-tert-ブチル-6,6-シクロペンチルフルベンの合成

氷冷下で tert-ブチルシクロペンタジエン 1.53 g (13 mmol) の THF 溶液に *n*-ブチリチウムのヘキサン溶液 9.0 ml (14 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに -78 °C でシクロペンタノン 1.4 ml (16 mmol) を加えた後、室温で二日間攪拌した。反応

溶液に水を加え、エーテルで抽出し、溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン）から1.18 gの黄色液体を得た（収率50％）。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS基準) δ 6.48 (dd, 1H)、6.38 (dd, 1H)、6.00 (t, 1H)、2.78–2.73 (m, 4H)、1.80–1.75 (m, 4H)、1.19 (s, 9H)

(2) 1-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-シクロペンタン

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン1.59 g (5.7 mmol)のTHF (30 ml)溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液3.7 ml (6.0 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に3-tert-ブチル-6,6-シクロペンチルフルベン1.18 g (6.3 mmol)のTHF (30 ml)溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル100 mlで希釈後、水50 mlを加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン）で単離精製し、1.52 g (3.26 mmol)の白色固体を得た（収率57％）。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS基準) δ 7.60 + 7.37–7.08 (s + m, 6H)、5.77–5.45 (m, 2H)、4.02 (m, 1H)、2.65–2.33 (m, 2H)、1.38 (s, 18H)、2.20–0.80 (m, 17H)

(3) シクロペンチリデン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で1-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)シクロペンタン0.58 g (1.3 mmol)のエーテル(50 ml)溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液2.2 ml (3.6 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で二日間攪拌した

。反応懸濁液を濾過した後、得られた固体 0.40 g (0.9 mmol) をエーテル 50 ml に懸濁し、 -78°C に冷却してジルコニウムテトラクロライド (ZrCl_4) 2 錯体 0.33 g (0.9 mmol) を加え、室温で五日間攪拌した。得られた反応混合物をセライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、エーテルから再結晶し 0.12 g のオレンジ色の固体を得た (収率 15%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 8.01 (d, 2 H), 7.56 (d + d, 2 H), 7.32 (d + d, 2 H), 6.08 (t, 1 H), 5.66 (t, 1 H), 5.47 (t, 1 H), 3.20 – 3.10 (m, 2 H), 2.80 – 2.60 (m, 2 H), 2.10 – 2.00 (m, 4 H), 1.44 (s, 18 H), 1.14 (s, 9 H)

FD-MS: $m/z = 624, 626, 628$ (M^+)

実施例 23

〔シクロヘキシリデン (3- (1, 1-ジメチルプロピル) シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 3- (1, 1-ジメチルプロピル) - 6, 6-シクロヘキシルフルベンの合成

(1, 1-ジメチルプロピル) シクロペンタジエン 3.00 g (29.4 mmol) のメタノール (30 ml) 溶液に、氷冷下でシクロヘキサノン 6.1 ml (58.9 mmol) とピロリジン 4.9 ml (58.7 mmol) を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル 100 ml で希釈後、水 50 ml を加えた。有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これ濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒: ヘキサン) で単離精製し、2.00 g (9.24 mmol) の黄色液体を得た (収率 31%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中、TMS 基準) δ 6.54 (m, 2 H), 6.16 (m, 1 H), 2.61 + 1.72 (m + m, 10 H), 1.5

0 (f, 2H)、1.15 (s, 6H)、0.77 (t, 3H)

(2) 1-(3-(1,1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)シクロヘキサンの合成

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン2.38g (8.5mmol)のTHF(40ml)溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液5.7ml (9.2mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。さらに、氷冷下でこの赤色溶液に3-(1,1-ジメチルプロピル)-6,6-ジメチルフルベン2.00g (9.2mmol)のTHF(30ml)溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で一晩攪拌した。反応液をエーテル100mlで希釈後、水50mlを加えた。分離した有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して液体を得た。この液体をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン)で単離精製し、1.88g (3.80mmol)の白色固体を得た(収率45%)。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270MHz、CDCl₃、中、TMS基準) δ 7.62+7.20-7.10 (s+m, 6H)、6.85-6.55 (m, 2H)、3.83 (m, 1H)、2.75+2.65 (s+s, 2H)、2.15-1.00 (m, 12H)、1.38 (s, 18H)、1.08 (d, 6H)、0.75 (m, 3H)

(3) シクロヘキシリデン(3-(1,1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニル)3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で1-(3-(1,1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニル)-1-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)シクロヘキサン0.70g (1.4mmol)のジエチルエーテル(35ml)溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液1.8ml (2.9mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で一晩攪拌した。この溶液を-78℃に冷却し、ジルコニウムテトラクロライド(THF)2錯体0.52g (1.4mmol)を加え、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を窒素雰囲気下でセライト濾過し、得られた液体から溶媒を減

圧下で除去した。これに、ヘキサン10mlを加え、冷却した後、この反応溶液をセライト濾過し、濾液を濃縮することにより0.45g(0.70mmol)の赤褐色固体を得た(収率48%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3 、中、TMS基準) δ 8.02–7.10 (m, 6H)、6.10–4.40 (m, 3H)、1.46 (s, 18H)、2.90–0.70 (m, 12H)、0.65 (t, 3H)

FD-MS: $m/z = 652, 654, 656 (M^+)$

実施例 2.4

〔シクロペンチリデン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 3-tert-ブチル-6, 6-テトラメチレンフルベンの合成

脱水メタノール50mlに3-tert-ブチルシクロペンタジエン3.0g(24.4mmol)とシクロペンタノン3.24ml(36.6mmol)を加え、ピロリジン3.06ml(36.6mmol)を0℃で滴下し、室温で3日間反応させた。0℃で水20mlを加え、エーテルで抽出した後、有機層を水洗、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去してオレンジ色のクルード液体が得られた。

これをカラムクロマトグラフィー(シリカ、ヘキサン)で精製して、黄色の目的物1.6gを得た(収率35.7%)。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3 、中、TMS基準) δ 6.50–6.01 (3H)、2.77 (m, 4H)、1.78 (m, 4H)、1.20 (s, 9H)

(2) 1-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-1-(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレニル)シクロペンタンの合成

窒素雰囲気下、1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ(b, h)-フルオレン2

3.2 g (6.02 mmol) の THF (40 ml) 溶液に、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 10.1 ml (6.32 mmol) を 0℃ で滴下後、室温でオーバーナイト攪拌した。続けて窒素雰囲気下、この溶液に 3-tert-ブチル-6,6-テトラメチレンフルベン 1.64 g (8.71 mmol) の THF (30 ml) 溶液を 0℃ で滴下し、室温でオーバーナイト攪拌し、反応させた。反応後、水 30 ml を加え、エーテルで抽出し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥して得られた溶液を減圧下で溶媒を留去してクルードの黄色固体を得た。

この黄色固体をヘキサンで再結晶して 2.72 g の目的物を得た (収率 78.7%)。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 中, TMS 基準) δ 7.47–7.25 (4H)、5.88–5.46 (2H)、4.03–3.98 (1H)、2.70–0.94 (44H)

(3) シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ (b,h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で 1-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-1-(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ (b,h)-フルオレニル) シクロペンタン 0.95 g (1.66 mmol) の THF (15 ml) 溶液に *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.12 ml (3.39 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、自然に室温まで昇温しながらオーバーナイト反応することによって赤色溶液を得た。この溶液を再度 -78℃ に冷却し、ジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 0.60 g (1.60 mmol) を窒素雰囲気下で加えた後、同じく自然に室温まで昇温しながらオーバーナイト反応させた。得られた赤色懸濁液をセライトでろ過し白色固体を除去した後、赤色のろ液を濃縮乾燥してクルードの赤色固体を得た。これをジエチルエーテル 5 ml で再結晶して 116 mg の赤色固体を得た。分析値を以下に示す。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 中, TMS 基準) δ 7.98 (2H)

、 7.45 (d, 2H)、6.05 (t, 1H)、5.48 (t, 1H)、5.37 (t, 1H)、3.48 (m, 4H)、2.68 (m, 4H)、2.06-0.99 (36H)

FD-MS: $m/z = 732, 734, 736 (M^+)$

実施例 2.5

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

十分に窒素置換した 50 ml の二つ口フラスコ中に、シリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 0.72 mmol 入れ、ヘプタン 20 ml に懸濁させた。その懸濁液に、実施例 1 で得られた赤橙色の固体 0.65 mg (1.3 μmol) をトルエン溶液として加えた後、次いでアルキルアルミニウムとしてトリイソブチルアルミニウム (0.33 mmol) とトリエチルアルミニウム (1.0 mmol) を加え、30 分攪拌して触媒懸濁液とした。

十分に窒素置換した 2000 ml のオートクレーブに 400 g のプロピレンと 2 NL のエチレンガスを仕込み、上記の触媒懸濁液を添加し、3.0~3.5 MPa の圧力下、60℃で 60 分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、プロピレンをバージしてポリマーを得た。真空下 80℃で 6 時間乾燥した。得られたポリマーは 127 g であった。このポリマーは T_m が 128℃であり、MFR が 5.5 g/10 分であり、デカン可溶部量 0.2 重量% であった。

実施例 2.6

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を 3 NL にしたこと以外は、実施例 2.5 と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは 146 g であった。このポリマーは T_m が 124℃であり、MFR が 5.5 g/10 分であり、デカン可溶部量が 0.3 重量% であった。

実施例 2.7

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

シリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で0.52mmol使用し、アルキルアルミニウムとしてトリエチルアルミニウム（1.3mmol）のみを使用したこと以外は、実施例25と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは79gであった。このポリマーはT_mが124℃であり、MFRが7.5g/10分であり、デカン可溶部量が0.2重量%であった。

実施例 2.8

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

水を0.5NL加えたこと以外は、実施例25と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは49gであった。このポリマーはT_mが120℃であり、MFRが65g/10分であり、デカン可溶部量が0.2重量%であった。

実施例 2.9

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

実施例5で得られたオレンジ色の固体0.8mgを用いたこと以外は、実施例25と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは97gであった。このポリマーはT_mが126℃、MFRが2.0g/10分であり、デカン可溶部量が0.2重量%であった。

実施例 3.0

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を4NLにしたこと以外は、実施例29と同様にしてプロ

ビレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは142 gであった。このポリマーは T_m が116℃であり、MFRが4.1 g/10分であり、デカン可溶部量が0.3重量%であった。

実施例 3 1

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

実施例 2 で得られた赤褐色の固体 0.7 mg を用いたこと以外は、実施例 2 5 と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは 89 g であった。このポリマーは T_m が126℃であり、MFRが13.0 g/10分であり、デカン可溶部量が0.2重量%であった。

実施例 3 2

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を 3 NL にしたこと以外は、実施例 3 1 と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは 107 g であった。このポリマーは T_m が122℃であり、MFRが18.0 g/10分であり、デカン可溶部量が0.5重量%であった。

実施例 3 3

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

実施例 4 で得られた赤褐色の固体 1.3 mg を用い、エチレンの仕込み量を 4 NL としたこと以外は、実施例 2 5 と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは 297 g であった。このポリマーは T_m が141℃であり、MFRが58 g/10分であり、デカン可溶部量が0.3重量%であった。

実施例 3 4

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を5NLにしたこと以外は、実施例33と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは284gであった。このポリマーは T_m が137℃であり、MFRが97g/10分であり、デカン可溶部量が0.6重量%であった。

実施例 3.5

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を5NLとし、重合温度を50℃にしたこと以外は、実施例33と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは262gであった。このポリマーは T_m が137℃であり、MFRが115g/10分であり、 M_w が112000であり、 M_n が62000であり、 M_w/M_n が1.8であり、デカン可溶部量が0.8重量%であった。またポリマーの立体規則性は、mmmmが95.7%であり、2,1-挿入が0.02%であり、1,3-挿入が0.18%であった。

実施例 3.6

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

エチレンの仕込み量を5NLとし、水素を0.5NL加えたこと以外は、実施例33と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは205gであった。このポリマーは T_m が131℃であり、MFRが310g/10分であり、デカン可溶部量が1.0重量%であった。またポリマーの立体規則性は、mmmmが95.0%であり、2,1-挿入が0.03%であり、1,3-挿入が0.20%であった。

実施例 3.7

〔ジメチルメチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンと1-ブテンの加圧溶液重合〕

十分に窒素置換した2000 mlの重合装置に、900 mlの乾燥ヘキサンと1-ブテン30 gを常温で仕込んだ後、重合装置内温を70℃に昇温しプロピレンで0.7 MPaに加圧した。実施例1で得られた赤橙色の固体1.0 mg (2 μ mol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で0.9 mmolのメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液とトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を重合装置内に添加し、内温70℃、プロピレン圧0.7 MPaを保ちながら30分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、脱圧後、メタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130℃、12時間乾燥した。得られたポリマーは9.95 gであった。またポリマーのT_mが102.7℃であり、極限粘度 [η] が0.89 dl / gであった。

実施例 3 8

1-ブテンの仕込みを60 gにしたこと以外は実施例37と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは7.31 gであった。またポリマーのT_mが73.6℃であり、極限粘度 [η] が0.94 dl / gであった。

実施例 3 9

十分に窒素置換した2000 mlの重合装置に、750 mlの乾燥ヘキサンと1-ブテン40 gを常温で仕込んだ後、重合装置内温を50℃に昇温しプロピレンで0.7 MPaに加圧した。実施例1で得られた赤橙色の固体1.5 mg (3 μ mol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で1.35 mmolのメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液とトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を重合装置内に添加し、内温50℃、プロピレン圧0.7 MPaを保ちながら30分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、脱圧後、メタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130℃、12時間乾燥した。得られたポリマーは30.0 gであった。またポリマーのT_mが108.1℃であり、極限粘度 [η] が2.13 dl / gであった。

実施例 4 0

乾燥ヘキサンの仕込みを700 ml、1-ブテンの仕込みを60 gにしたこと以外は実施例39と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは39.0 gであった。またポリマーの T_m が80.0℃であり、極限粘度 $[\eta]$ が1.83 dl/gであった。

実施例 4 1

十分に窒素置換した1000 mlの重合装置に、830 mlの乾燥ヘキサンと1-ブテン70 mlを常温で仕込んだ後、重合装置内温を40℃に昇温しプロピレンで0.5 MPaに加圧した。実施例1で得られた赤橙色の固体1.5 mg ($3 \mu\text{mol}$)のトルエン溶液にアルミニウム換算で1.35 mmolのメチルアルミノキサン(アルベマール社製)を加えた触媒溶液とトリイソブチルアルミニウム(1.0 mmol)を重合装置に添加し、内温40℃、プロピレン圧0.5 MPaを保ちながら40分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、脱圧後、メタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130℃、12時間乾燥した。得られたポリマーは25.5 gであった。 T_m が100.7℃であり、極限粘度 $[\eta]$ が3.41 dl/gであった。

実施例 4 2

乾燥ヘキサンの仕込みを810 ml、1-ブテンの仕込みを90 mlにしたこと以外は実施例41と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは23.8 gであった。またポリマーの T_m が90.6℃であり、極限粘度 $[\eta]$ が3.56 dl/gであった。

実施例 4 3 - 4 6

実施例39-42で得られた試料ポリマーからフィルムを作製し、物性特性を測定した。

〔フィルムの作成と物性〕

プレス板上に厚さ0.1 mmのアルミシート、ポリエチレンテレフタレート(PET)シート、および中央を15 cm×15 cm角に切り取った厚さ0.1 mmのアルミシートをこの順に敷き、この中央(切り抜かれた部分)に3.3 gの試料ポリマーを置いた。次いでPETシート、アルミ製の板、プレス板をこの順にさらに重ねる。

上記プレス板ではさまれた試料ポリマーを200℃のホットプレスの中に入れ、約7分間の予熱を行った後、試料ポリマー内の気泡を取り除く為、加圧(50 kg/cm² G)脱圧操作を数回繰り返す。次いで最後に100 kg/cm² Gに昇圧し、2分間加圧加熱する。脱圧後プレス板をプレス機から取り出し、0℃に圧着部が保たれた別のプレス機に移し100 kg/cm² Gで4分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料ポリマーを取り出す。このようにして約0.15～0.17 mmの均一な厚さのフィルムを得た。得られたフィルムの物性特性を表1に示す。

なお、フィルムの物性は以下のようにして測定した。

1. ヒートシール温度(℃) :

ヒートシーラーにより、このフィルム同士を所定の温度で2 kg/cm²の荷重をかけ、1秒間圧着して得た幅15 mmの資料を、剥離速度20 mm/分、剥離角度180度で剥離を行ったときの剥離抵抗力が300 gのときの温度を、ヒートシール温度とした。

2. アンチブロッキング性(mN/cm) :

重ね合わせた2枚のフィルムについて、以下のような条件で密着させた後、ASTM-D1893に準拠して測定を行った。

密着条件は、50℃、10 kg荷重、24時間放置後である。

3. Δヘイズ(%) :

厚さ1 mmの試験片を用いて、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「DH-20D」を用いてヘイズを測定した。

さらに80℃で3日間熱処理を行い、同様にヘイズを測定し、熱処理前と熱処理後のヘイズの差をΔヘイズとした。

4. 静摩擦係数 :

ASTM-D1894に準拠して測定を行った。

5. フィルムインパクト強度(KJ/m) :

ASTM-D3420に準拠して23℃にて測定を行った。

表 1

	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46
試料ポリマー	実施例39で得られたポリマー	実施例40で得られたポリマー	実施例41で得られたポリマー	実施例42で得られたポリマー
ヒートシール開始温度(℃)	110	83	100	90
アンチブロッキング性 (mN/cm)	3	18	1	15
Δヘイズ(%)	0.5	0.2	0.4	0.2
静摩擦係数	0.9	1.4	1	1.2
フィルムインパクト強度 (KJ/m)	10.1	5.7	8.7	8.5

比較例 1

〔ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

メタロセンとして、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.8mg用い、エチレンの仕込み量を4NLにしたこと以外は、実施例27と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは112gであった。このポリマーは T_m が132℃であり、MFRが7g/10分であり、 M_w/M_n が2.9であり、デカン可溶部量が0.7重量%であった。また、ポリマーの立体規則性は、mmmmが90.4%であり、2,1-挿入が0.79%であり、1,3-挿入が0.11%であり、2,1-挿入の割合が多かった。

比較例 2

〔ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンとエチレンのバルク共重合〕

メタロセンとして、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.8mg用い、エチレンの仕込み量を8NLにしたこと以外は、実施例27と同様にしてプロピレンとエチレンの共重合を行った。得られたポリマーは145gであった。このポリマーは T_m が120℃であり、MFRが14g/10分であり、 M_w/M_n が3.4であり、デカン

可溶部量が 1.1 重量%であった。また、ポリマーの立体規則性は、mmmm が 88.8%であり、2,1-挿入が 0.69%であり、1,3-挿入が 0.31%であり、2,1-挿入の割合が多かった。

比較例 3

〔チーグラナーッタ触媒により製造したランダム P P の物性〕

塩化マグネシウム担持チタン触媒により得られた市販のランダム P P (商品名: F 6 3 7、グランドポリマー社製) の物性を以下に示す。T_mが 142℃であり、MFR が 6 g / 10 分であり、M_w / M_n が 6.0 であり、デカン可溶部量が 8.0 重量%であり、M_w / M_n の値が大きい。また、ポリマーの立体規則性は、mmmm が 91.1%であり、2,1-挿入と 1,3-挿入は共に検出されなかった。

比較例 4

〔チーグラナーッタ触媒により製造したランダム P P 熱分解品の物性〕

塩化マグネシウム担持チタン触媒により得られた市販のランダム P P (商品名: F 6 3 7、グランドポリマー社製) を 400℃、100 分の条件で熱分解したポリマーの物性を以下に示す。T_mが 140℃であり、MFR が 1000 g / 10 分であり、M_w / M_n が 2.3 であり、デカン可溶部量が 22 重量%であり、デカン可溶部量が多かった。また、ポリマーの立体規則性は、mmmm が 92.0%であり、2,1-挿入と 1,3-挿入は共に検出されなかった。

実施例 4.7

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

十分に窒素置換した 500 ml のガラス製重合装置に、250 ml の乾燥トルエンを仕込み、次いでプロピレンをバブリングし飽和させた後に、実施例 5 で得られた赤色固体 2.35 mg (3.8 μmol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で 5 mmol のメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液を添加し、攪拌下、プロピレンを通気しながら 25℃で 60 分重合した。重合後メタノールと少量の塩酸を加えて重合を停止し、ポリマーを濾過してメタノー

ルで洗浄した後、真空下 80℃、6 時間乾燥した。得られたポリマーは 0.50 g であった。またポリマーの T_m が 140℃ であった。

実施例 48

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合

実施例 5 で得られた赤色固体 10.3 mg (16.75 μmol) を用い、重合温度を 50℃ にしたこと以外は、実施例 47 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 6.2 g であった。またポリマーの T_m が 138℃ であった。

実施例 49

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

十分に窒素置換した 500 ml のガラス製重合装置に、250 ml の乾燥トルエンを仕込み、次いでプロピレンをバブリングし飽和させた後に、実施例 4 で得られた赤色固体 3.27 mg (5.0 μmol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で 5 mmol のメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液を添加し、攪拌下、プロピレンを通気しながら 25℃ で 30 分重合した。重合後メタノールと少量の塩酸を加えて重合を停止し、ポリマーを濾過してメタノールで洗浄した後、真空下 80℃、6 時間乾燥した。得られたポリマーは 0.9 g であった。またポリマーの T_m が 155℃ であった。

実施例 50

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合

重合温度を 50℃ にしたこと以外は、実施例 49 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 4.9 g であった。またポリマーの T_m が 144℃ であった。

実施例 51

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

十分に窒素置換した 500 ml のガラス製重合装置に、250 ml の乾燥トルエンを仕込み、次いでプロピレンをバブリングし飽和させた後に、実施例 2 で得られた赤褐色の固体 2.71 mg (5.0 μ mol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で 5 mmol のメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液を添加し、攪拌下、プロピレンを通気しながら 25℃ で 15 分重合した。重合後メタノールと少量の塩酸を加えて重合を停止し、ポリマーを濾過してメタノールで洗浄した後、真空下 80℃、6 時間乾燥した。得られたポリマーは 1.3 g であった。またポリマーの T_m が 145℃ であった。

実施例 5.2

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

重合温度を 50℃ にしたこと以外は、実施例 5.1 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 3.8 g であった。またポリマーの T_m が 139℃ であった。

実施例 5.3

〔ジメチルメチレン (3-(1-メチル-1-シクロヘキシル) シクロペンタジエニル) 3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

実施例 7 で得られたオレンジ色の固体 9.61 mg (5 μ mol) を用いたこと以外は、実施例 4.7 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.3 g であった。またポリマーの T_m が 147℃ であった。

実施例 5.4

〔ジメチルメチレン (3-(1-メチル-1-シクロヘキシル) シクロペンタジエニル) 3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

重合温度を 50℃ にしたこと以外は、実施例 5.3 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 0.2 g であった。またポリマーの T_m が 134℃ であった。

。

実施例 5 5

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ（b, h）-フルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

実施例 8 で得られたオレンジ色の固体 1.7 mg (2.5 μ mol) を用いたこと以外は、実施例 4 7 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.3 g であった。またポリマーの T_m が 143℃ であった。

実施例 5 6

〔ジメチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ（b, h）-フルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

重合温度を 50℃ にしたこと以外は、実施例 5 5 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 0.4 g であった。またポリマーの T_m が 140℃ であった。

。

実施例 5 7

〔ジメチルメチレン（3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ（b, h）-フルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

実施例 9 で得られた赤色板状固体 3.7 mg (5 μ mol) を用いたこと以外は、実施例 4 7 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.5 g であった。またポリマーの T_m が 137℃ であった。

実施例 5 8

〔ジメチルメチレン（3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ（b, h）-フルオレニル）ジルコニウムジクロライ

ドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を50℃にしたこと以外は、実施例57と同様にして重合を行った。得られたポリマーは1.1gであった。またポリマーのT_mが142℃であった。

実施例 5 9

〔ジメチルメチレン (3 - (1, 1 - ジメチルプロピル) シクロペンタジエニル) (3, 6 - ジー t e r t - ブチル - フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

実施例10で得られた赤色の固体3.07mg (5 μmol) を用い、重合時間を45分にしたこと以外は、実施例47と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは1.1gであった。またポリマーのT_mが150℃であった。

実施例 6 0

〔ジメチルメチレン (3 - (1, 1 - ジメチルプロピル) シクロペンタジエニル) (3, 6 - ジー t e r t - ブチル - フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を50℃にしたこと以外は、実施例59と同様にして重合を行った。得られたポリマーは0.74gであった。またポリマーのT_mが138℃であった。

実施例 6 1

〔ジメチルメチレン (3 - (1 - エチル - 1 - メチルプロピル) シクロペンタジエニル) (3, 6 - ジー t e r t - ブチル - フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

実施例11で得られたオレンジ色の固体3.15mg (5 μmol) を用いたこと以外は、実施例47と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは0.13gであった。またポリマーのT_mが142℃であった。

実施例 6 2

〔ジメチルメチレン (3 - (1 - エチル - 1 - メチルプロピル) シクロペンタジエニル) (3, 6 - ジー t e r t - ブチル - フルオレニル) ジルコニウムジクロ

ライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を50℃にしたこと以外は、実施例61と同様にして重合を行った。得られたポリマーは0.02gであった。またポリマーのT_mが123℃であった。

実施例 6 3

[ジメチルメチレン(3-(1,1,3-トリメチルブチル)シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

実施例12で得られた赤褐色の固体3.22mg(5μmol)を用いたこと以外は、実施例47と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは0.62gであった。またポリマーのT_mが146℃であった。

実施例 6 4

[ジメチルメチレン(3-(1,1,3-トリメチルブチル)シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を50℃にしたこと以外は、実施例63と同様にして重合を行った。得られたポリマーは1.2gであった。またポリマーのT_mが136℃であった。

実施例 6 5

[ジメチルメチレン(3-(1,1-ジメチルブチル)シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

実施例14で得られた赤色の固体3.14mg(5μmol)を用いたこと以外は、実施例47と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは1.67gであった。またポリマーのT_mが149℃であった。

実施例 6 6

[ジメチルメチレン(3-(1,1-ジメチルブチル)シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を50℃にしたこと以外は、実施例65と同様にして重合を行った。得られたポリマーは1.2gであった。またポリマーのT_mが137℃であった。

実施例 6 7

〔ジメチルメチレン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

実施例15で得られた赤色固体3.0mg(5μmol)を用いたこと以外は、実施例47と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは1.27gであった。またポリマーのT_mが140℃であった。

実施例 6 8

〔ジメチルメチレン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

重合温度を50℃にしたこと以外は、実施例67と同様にして重合を行った。得られたポリマーは5.11gであった。またポリマーのT_mが137℃であった。

実施例 6 9

〔ジフェニルメチレン(3-フェニルシクロペンタジエニル)(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ(b,h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

実施例17で得られた赤褐色の固体4.27mg(5μmol)を用いたこと以外は、実施例47と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは0.08gであった。またポリマーのT_mが105℃であった。

実施例 7 0

〔ジフェニルメチレン(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ(b,h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロラ

イドによるプロピレンの常圧重合]

実施例 18 で得られたピンク色粉末 4.05 mg (5 μ mol) を用いたこと以外は、実施例 47 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.18 g であった。またポリマーの T_m が 139℃ であった。

実施例 7 1

[ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を 50℃ にしたこと以外は、実施例 70 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 0.64 g であった。またポリマーの T_m が 139℃ であった。

実施例 7 2

[メチルフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

実施例 19 で得られたオレンジ色の固体 3.32 mg (5 μ mol) を用い、重合時間を 45 分にしたこと以外は、実施例 47 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 1.16 g であった。またポリマーの T_m が 144℃ であった。

実施例 7 3

[メチルフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を 50℃ にしたこと以外は、実施例 72 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 8.65 g であった。またポリマーの T_m が 144℃ であった。

実施例 7 4

[ジエチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-

ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

実施例 20 で得られた橙色の固体 3.14 mg (5 μ mol) を用いたこと以外は、実施例 47 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.83 g であった。またポリマーの T_m が 150 °C であった。

実施例 7 5

[ジエチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を 50 °C にしたこと以外は、実施例 74 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 3.15 g であった。またポリマーの T_m が 143 °C であった。

実施例 7 6

[シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

実施例 21 で得られた橙色の固体 3.3 mg (5 μ mol) を用いたこと以外は、実施例 47 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.58 g であった。またポリマーの T_m が 141 °C であった。

実施例 7 7

[シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を 50 °C にしたこと以外は、実施例 76 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 0.8 g であった。またポリマーの T_m が 139 °C であった。

実施例 7 8

[シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピ

レンの常圧重合]

実施例 22 で得られたオレンジ色の固体 3.13 mg (5 μ mol) を用いたこと以外は、実施例 47 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.3 g であった。またポリマーの T_m が 146 $^{\circ}$ C であった。

実施例 79

〔シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を 50 $^{\circ}$ C にしたこと以外は、実施例 78 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 3.1 g であった。またポリマーの T_m が 143 $^{\circ}$ C であった。

実施例 80

〔シクロヘキシリデン (3-(1,1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

実施例 23 で得られた赤褐色固体 3.28 mg (5 μ mol) を用いたこと以外は、実施例 47 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.37 g であった。またポリマーの T_m が 143 $^{\circ}$ C であった。

実施例 81

〔シクロヘキシリデン (3-(1,1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を 50 $^{\circ}$ C にしたこと以外は、実施例 80 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 0.19 g であった。またポリマーの T_m が 129 $^{\circ}$ C であった。

実施例 82

〔シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンゾ (b,h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロラ

イドによるプロピレンの常圧重合)

実施例 24 で得られた赤色固体 3.67 mg ($5 \mu\text{mol}$) を用いたこと以外は、実施例 47 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 0.33 g であった。

実施例 8.3

〔シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

重合温度を 50℃ にしたこと以外は、実施例 82 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 0.37 g であった。

実施例 8.4

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

十分に窒素置換した 50 ml の二つ口フラスコ中に、シリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 2.0 mmol 入れ、ヘプタン 20 ml に懸濁させた。その懸濁液に、実施例 2 で得られた赤褐色の固体 1.1 mg ($2 \mu\text{mol}$) をトルエン溶液として加えた後、次いでトリイソブチルアルミニウム (1 mmol) を加え、30 分攪拌して触媒懸濁液とした。

十分に窒素置換した 2000 ml のオートクレーブに 500 g のプロピレンを仕込み、上記の触媒懸濁液を添加し、3.0~3.5 MPa の圧力下、70℃ で 40 分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、プロピレンをバージしてポリマーを得た。真空下 80℃ で 6 時間乾燥した。得られたポリマーは 103 g であった。このポリマーは T_m が 139℃ であり、MFR が 1.2 g/10 分であり、 M_w が 348000 であり、 M_n が 184000 であり、 M_w/M_n が 1.9 であり、デカン可溶部量が 0.5 重量% であった。

実施例 8.5

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水素を 2 N L 加えたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 5 5 g であった。このポリマーは T_m が 1 4 1 °C であり、MFR が 1 0 0 0 g / 1 0 分であり、 M_w が 6 9 0 0 0 であり、 M_n が 3 0 0 0 0 であり、 M_w / M_n が 2 . 3 であり、デカン可溶部量が 0 . 8 重量%であった。またポリマーの立体規則性は、mmmm が 8 5 . 8 % であり、2, 1-挿入が 0 . 0 8 % であり、1, 3-挿入が 0 . 0 2 % であった。

実施例 8 6

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

実施例 4 で得られた赤色固体 1 . 3 m g (2 μ m o l) を用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 4 9 g であった。このポリマーは T_m が 1 5 5 °C であり、MFR が 1 . 6 g / 1 0 分であり、 M_w が 3 5 7 0 0 0 であり、 M_n が 1 9 3 0 0 0 であり、 M_w / M_n が 1 . 8 であり、デカン可溶部量が 0 . 3 重量%であった。

実施例 8 7

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水素を 1 N L 加えたこと以外は、実施例 8 6 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 3 2 8 g であった。このポリマーは T_m が 1 5 6 °C であり、MFR が 1 5 0 g / 1 0 分であり、 M_w が 1 1 7 0 0 0 であり、 M_n が 5 2 0 0 0 であり、 M_w / M_n が 2 . 3 であり、デカン可溶部量が 0 . 1 重量%であった。またポリマーの立体規則性は、mmmm が 9 5 . 6 % であり、2, 1-挿入と 1, 3-挿入は共に検出されなかった。

実施例 8 8

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水素を 1 N L 加え、重合温度を 60℃にしたこと以外は、実施例 86 と同様に
してプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 252 g であった。このポ
リマーは T_m が 158℃であり、MFR が 210 g / 10 分であり、 M_w が 97
000 であり、 M_n が 45000 であり、 M_w / M_n が 2.1 であり、デカン可
溶部量が 0.1 重量%であった。またポリマーの立体規則性は、mmmm が 97
.0%であり、2,1-挿入と 1,3-挿入は共に検出されなかった。

実施例 89

〔シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニ
ル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド
によるプロピレンのバルク重合〕

水素を 0.5 N L 加え、トリイソブチルアルミニウム (1 mmol) に代えて
トリエチルアルミニウム (1 mmol) を使用したこと以外は実施例 86 と同様
にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 295 g であった。この
ポリマーは T_m が 157℃であり、MFR が 42 g / 10 分であり、 M_w が 14
7000 であり、 M_n が 71000 であり、 M_w / M_n が 2.1 であり、デカン
可溶部量が 0.1 重量%であった。

実施例 90

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニ
ル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドに
よるプロピレンのバルク重合〕

実施例 5 で得られた赤色固体 1.2 mg (2 μ mol) を用いたこと以外は実
施例 84 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 41 g で
あった。このポリマーは T_m が 141℃であり、MFR が 0.05 g / 10 分で
あり、 M_w が 524000 であり、 M_n が 274000 であり、 M_w / M_n が 1
.9 であり、デカン可溶部量が 0.1 重量%であった。またポリマーの立体規則
性は、mmmm が 88.4%であり、2,1-挿入が 0.04%であり、1,3
-挿入が 0.07%であった。

実施例 91

〔ジメチルメチレン (3-(1-メチル-1-シクロヘキシル)シクロペンタジ

エニル) 3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

実施例 7 で得られたオレンジ色の固体 4.5 mg ($7 \mu\text{mol}$) を用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 33 g であった。このポリマーは T_m が 146°C であり、MFR が $60 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、 M_w が 115000 であり、 M_n が 67000 であり、 M_w / M_n が 1.7 であり、デカン可溶部量が 0.7 重量% であった。

実施例 9 2

[ジメチルメチレン (3-(1-メチル-1-シクロヘキシル)シクロペンタジエニル) 3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

水素を 1 NL 加えたこと以外は、実施例 9 1 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 24 g であった。このポリマーは T_m が 153°C であり、MFR が $400 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、 M_w が 59000 であり、 M_n が 30000 であり、 M_w / M_n が 2.0 であり、デカン可溶部量が 1.0 重量% であった。

実施例 9 3

[ジメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

実施例 8 で得られたオレンジ色の固体 1.0 mg ($1.4 \mu\text{mol}$) を用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 30 g であった。このポリマーは T_m が 149°C であり、MFR が $190 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。

実施例 9 4

[ジメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライ

ドによるプロピレンのバルク重合]

水素を 0.3 NL 加えたこと以外は、実施例 93 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 183 g であった。このポリマーは T_m が 153 °C であり、MFR が 1000 g / 10 分であった。

実施例 95

[ジメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

実施例 9 で得られた赤色板状固体 10.68 mg (0.94 μmol) を用いたこと以外は、実施例 84 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 4 g であった。このポリマーは T_m が 136 °C であった。

実施例 96

[ジメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

水素を 0.3 NL 加えたこと以外は、実施例 95 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 64 g であった。このポリマーは T_m が 143 °C であった。

実施例 97

[ジメチルメチレン (3-(1, 1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

実施例 10 で得られた赤色の固体 0.68 mg (1.1 μmol) を用いたこと以外は、実施例 84 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 54 g であった。このポリマーは T_m が 151 °C であった。

実施例 98

[ジメチルメチレン (3-(1, 1-ジメチルプロピル)シクロペンタジエニル

)(3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

水素を0.3NL加えたこと以外は、実施例97と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは91gであった。このポリマーはT_mが151℃であった。

実施例 9 9

[ジメチルメチレン(3-(1-エチル-1-メチルプロピル)シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

実施例11で得られた赤色の固体0.68mg(1.1μmol)を用いたこと以外は、実施例84と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは12gであった。このポリマーはT_mが147℃であった。

実施例 1 0 0

[ジメチルメチレン(3-(1-エチル-1-メチルプロピル)シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

水素を0.3NL加えたこと以外は、実施例99と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは34gであった。このポリマーはT_mが152℃であった。

実施例 1 0 1

[ジメチルメチレン(3-(1, 1-ジメチルブチル)シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

実施例14で得られた赤色の固体0.68mg(1.1μmol)を用いたこと以外は、実施例84と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは29gであった。このポリマーはT_mが147℃であり、MFRが350g/10分あった。

実施例 1 0 2

[ジメチルメチレン(3-(1, 1-ジメチルブチル)シクロペンタジエニル)

(3 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

水素を 0 . 3 N L 加えたこと以外は、実施例 1 0 1 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 4 3 g であった。このポリマーは T_m が 1 5 0 °C であり、M F R が 1 0 0 0 g / 1 0 分であった。

実施例 1 0 3

[ジメチルメチレン (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

実施例 1 5 で得られた赤色固体 1 . 3 m g (2 μ m o l) を用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 4 2 g であった。このポリマーは T_m が 1 3 7 °C であり、M F R が 1 0 0 0 g / 1 0 分であった。

実施例 1 0 4

[ジメチルメチレン (3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

水素を 0 . 3 N L 加えたこと以外は、実施例 1 0 3 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 8 4 g であった。このポリマーは T_m が 1 3 8 °C であり、M F R が 1 0 0 0 g / 1 0 分であった。

実施例 1 0 5

[ジフェニルメチレン (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (1 , 1 , 4 , 4 , 7 , 7 , 1 0 , 1 0 - オクタメチル - 1 , 2 , 3 , 4 , 7 , 8 , 9 , 1 0 - オクタヒドロジベンゾ (b , h) - フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

実施例 1 8 で得られたピンク色粉末 0 . 6 8 m g (0 . 8 μ m o l) を用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 6 g であった。このポリマーは T_m が 1 4 1 °C であった。

実施例 1 0 6

〔ジフェニルメチレン（3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ（b, h）-フルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水を0.3NL加えたこと以外は、実施例105と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは49gであった。このポリマーはT_mが146℃であった。

実施例 107

〔メチルフェニルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

実施例19で得られたオレンジ色の固体0.68mg（2μmol）を用いたこと以外は、実施例84と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは87gであった。このポリマーはT_mが144℃であった。

実施例 108

〔メチルフェニルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水を0.3NL加えたこと以外は、実施例107と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは148gであった。このポリマーはT_mが146℃であった。

実施例 109

〔ジエチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

実施例20で得られたオレンジ色の固体0.68mg（1.1μmol）を用いたこと以外は、実施例84と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは50gであった。このポリマーはT_mが149℃であった。

実施例 110

〔ジエチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水を0.3NL加えたこと以外は、実施例109と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは89gであった。このポリマーはT_mが152℃であった。

実施例 1 1 1

〔シクロヘキシリデン（3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

実施例21で得られた橙色の固体0.68mg（1μmol）を用いたこと以外は、実施例84と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは20gであった。このポリマーはT_mが139℃であった。

実施例 1 1 2

〔シクロヘキシリデン（3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水を0.3NL加えたこと以外は、実施例111と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは43gであった。このポリマーはT_mが141℃、MFRが1000g/10分であり、デカン可溶部量が0.5重量%であった。

実施例 1 1 3

〔シクロペンチリデン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

実施例17で得られたオレンジ色の固体0.68mg（1.1μmol）を用いたこと以外は、実施例84と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは49gであった。このポリマーはT_mが149℃であり、MFRが190g/10分であった。

実施例 1 1 4

〔シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水素を 0.3 NL 加えたこと以外は、実施例 1 1 3 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 118 g であった。このポリマーは T_m が 151℃であり、MFR が 1000 g/10 分であった。

実施例 1 1 5

〔シクロヘキシリデン (3-(1, 1-ジメチルプロピル) シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

実施例 2 3 で得られた赤褐色固体 0.68 mg ($1 \mu\text{mol}$) を用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 3 g であった。このポリマーは T_m が 141℃であった。

実施例 1 1 6

〔シクロヘキシリデン (3-(1, 1-ジメチルプロピル) シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水素を 0.3 NL 加えたこと以外は、実施例 1 1 5 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 47 g であった。このポリマーは T_m が 150℃であった。

実施例 1 1 7

〔シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h)-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

実施例 2 4 で得られた赤色固体 0.68 mg ($0.9 \mu\text{mol}$) を用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 3 g であった。このポリマーは T_m が 143℃であった。

実施例 1 1 8

〔シクロペンチリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンゾ (b, h) -フルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水素を 0.3 NL 加えたこと以外は、実施例 1 1 7 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 87 g であった。このポリマーは T_m が 152 °C であった。

比較例 5

〔ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

メタロセンとして、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.8 mg 用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 150 g であった。このポリマーは T_m が 145 °C であり、MFR が 16 g / 10 分であり、 M_w / M_n が 2.1 であり、デカン可溶部量は 0.4 重量% であった。また、ポリマーの立体規則性は、mmmm が 93.0 % であり、2, 1-挿入が 0.75 % であり、1, 3-挿入が 0.06 % であり、2, 1-挿入の割合が多かった。

比較例 6

〔ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

メタロセンとして、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.7 mg 用いたこと以外は、実施例 8 4 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 163 g であった。このポリマーは T_m が 150 °C であり、MFR が 1 g / 10 分であり、 M_w / M_n が 2.5 であり、デカン可溶部量は 0.6 重量% であった。また、ポリマーの立体規則性は、mmmm が 95.9 % であり、2, 1-挿入が 0.80 % であり、1, 3-挿入が 0.605 % であり、2, 1-挿入の割合が多かった。

比較例 7

〔チーグラナータ触媒により製造したホモ P P の物性〕

塩化マグネシウム担持チタン触媒により得られた市販のホモ P P (商品名: J 700、グランドポリマー社製) の物性を以下に示す。T_mが161℃であり、MFRが11g/10分であり、M_w/M_nが5.2であり、デカン可溶部量が2.0重量%であり、M_w/M_nの値が大きい。また、ポリマーの立体規則性は、mmmmが95.0%であり、2,1-挿入と1,3-挿入は共に検出されなかった。

比較例 8

〔チーグラナータ触媒により製造したホモ P P 熱分解品の物性〕

塩化マグネシウム担持チタン触媒により得られた市販のホモ P P (商品名: J 700、グランドポリマー社製) を400℃、100分の条件で熱分解したポリマーの物性を以下に示す。T_mが160℃であり、MFRが1000g/10分であり、M_w/M_nが2.3であり、デカン可溶部量が15重量%であり、デカン可溶部量が多かった。また、ポリマーの立体規則性は、mmmmが94.9%であり、2,1-挿入と1,3-挿入は共に検出されなかった。

実施例 119

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕

十分に窒素置換した500mlのガラス製重合装置に、250mlの乾燥トルエンを仕込み、次いでプロピレン置換した後に、実施例3で得られたオレンジ色の固体3.1mg (5μmol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で5mmolのメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液を添加し、攪拌下、プロピレンを通気しながら25℃で30分重合した。重合後メタノールと少量の塩酸を加えて重合を停止し、ポリマーを濾過してメタノールで洗浄した後、真空下80℃、6時間乾燥した。得られたポリマーは0.7gであった。またポリマーはT_mが155℃であった。

実施例 120

〔ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル

)(3, 6 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を 50℃にしたこと以外は、実施例 119 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 1.6 g であった。またポリマーは Tm が 144℃であった。

実施例 121

[ジメチルメチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

十分に窒素置換した 500 ml のガラス製重合装置に、250 ml の乾燥トルエンを仕込み、次いでプロピレンをバブリングし飽和させた後に、実施例 1 で得られた赤橙色の固体 2.51 mg (5.0 μmol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で 5 mmol のメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液を添加し、攪拌下、プロピレンを通気しながら 25℃で 10 分重合した。重合後メタノールと少量の塩酸を加えて重合を停止し、ポリマーを濾過してメタノールで洗浄した後、真空下 80℃、6 時間乾燥した。得られたポリマーは 0.9 g であった。このポリマーは Tm が 146℃であった。

実施例 122

[ジメチルメチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合]

重合温度を 50℃にしたこと以外は、実施例 121 と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 0.9 g であった。このポリマーは Tm が 134℃であった。

実施例 123

[ジメチルメチレン (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合]

十分に窒素置換した 50 ml の二つ口フラスコ中に、シリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 2.0 mmol 入れ、ヘプタン 20 ml に懸濁させた。その懸濁液に、実施例 1 で得られた赤橙色の固体 1.0 mg (2 μmol) をトルエン溶液として加えた後、次いでトリイソブチルアルミニウム (1 mm

o 1) を加え、30分攪拌して触媒懸濁液とした。

十分に窒素置換した2000mlのオートクレープに500gのプロピレンを仕込み、上記の触媒懸濁液を添加し、3.0～3.5MPaの圧力下、70℃で40分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、プロピレンをバージしてポリマーを得た。真空下80℃で6時間乾燥した。得られたポリマーは102gであった。このポリマーは T_m が139℃であり、MFRが0.7g/10分であり、 M_w が406000であり、 M_n が197000であり、 M_w/M_n が2.1であり、デカン可溶部量が0.1重量%であった。

実施例 1 2 4

〔ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水素を1NL加えたこと以外は、実施例123と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは69gであった。このポリマーは T_m が142℃であり、MFRが22g/10分であり、 M_w が185000であり、 M_n が80000であり、 M_w/M_n が2.3であり、デカン可溶部量が0.4重量%であった。またポリマーの立体規則性は、mmmmが86.9%であり、2,1-挿入が0.02%であり、1,3-挿入が0.05%であった。

実施例 1 2 5

〔ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

実施例3で得られたオレンジ色の固体1.1mg(1.8 μ mol)を用いたこと以外は、実施例123と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは90gであった。このポリマーは T_m が154℃であり、MFRが1.8g/10分であり、 M_w が321000であり、 M_n が154000であり、 M_w/M_n が2.3であり、デカン可溶部量が0.1重量%であった。

実施例 1 2 6

〔ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドに

よるプロピレンのバルク重合)

水素を1NL加えたこと以外は、実施例125と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは135gであった。このポリマーは T_m が156℃であり、MFRが350g/10分であり、 M_w が82000であり、 M_n が37000であり、 M_w/M_n が2.2であり、デカン可溶部量が0.2重量%であった。またポリマーの立体規則性は、mmmmが94.8%であり、2,1-挿入と1,3-挿入は共に検出されなかった。

比較例9

〔異性体を含むジメチルメチレン(3-メチル-5-tert-ブチルシクロペンタジエン)フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 2,6,6-トリメチルフルベンの合成

脱水メタノール130mlにメチルシクロペンタジエン22.6g(283mmol)とアセトン8.50ml(116mmol)を加え、ピロリジン14.5ml(174mmol)を0℃で滴下し、室温で一晩反応させた。0℃で酢酸10ml(180mmol)を加え、エーテルと水で希釈し抽出した後、有機層を分離、水洗、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥後、褐色液体12.9gを得た。分析値を以下に示す。

^1H-NMR (270MHz, $CDCl_3$ 中、TMS基準、main peak) δ 6.49 (d, 1H)、6.32 (d, 1H)、6.17 (s, 1H)、2.14 (s, 3H)、2.13 (s, 3H)、2.06 (s, 3H)

(2) 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエンの合成

窒素置換した300mlフラスコ中に、上記(1)で合成したトリメチルフルベン2.86g(23.8mmol)と乾燥エーテル80mlを加え、濃度1.4モル/リットルのメチルリチウム/エーテル溶液17ml(23.8mmol)を-78℃で滴下し、室温で2日間反応させた。20mlの塩化アンモニウム飽和水溶液を加え、有機層を分離、水洗、塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィ(シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン)で精製後、褐色液体2.04gを得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 中, TMS 基準, main peak)
 δ 6.31 + 6.13 + 5.94 + 5.87 (s + s + t + d, 2H), 3.04 + 2.95 (s + s, 2H), 2.17 + 2.09 (s + s, 3H), 1.27 (d, 9H)

δ 5.5 付近および 5.1 付近に異性体のプロトンに由来するピークが観測された。プロトンの積分値から主生成物と副生成物の存在比は約 8 : 1 であった。

(3) ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

上記 (2) で得られた異性体を含む 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエンを用いたこと以外は、実施例 1 の (3) および (4) と同様の方法でジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドを合成した。 δ 7.4 付近および 6.1 付近に異性体のプロトンに由来するピークが観測された。プロトンの積分値から主生成物と副生成物の存在比は約 8 : 1 であった。

比較例 10

〔異性体を含むジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

比較例 9 で得られた異性体を含むジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドを用いた以外は、実施例 84 と同様にしてプロピレンの重合を行った。得られたポリマーは 89 g であった。このポリマーは T_m が 138℃ であり、 M_w が 394000 であり、 M_n が 197000 であった。デカン可溶部量は 2.5 重量% と多かった。

比較例 11

〔異性体を含むジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕

水を 2 N L 加えた以外は、比較例 10 と同様にしてプロピレンの重合を行っ

た。得られたポリマーは 5.4 g であった。このポリマーは T_m が 140℃ であり、MFR が 130 g / 10 分であり、 M_w が 135000 であり、 M_n が 34000 であった。デカン可溶部量は 4.5 wt % と多かった。

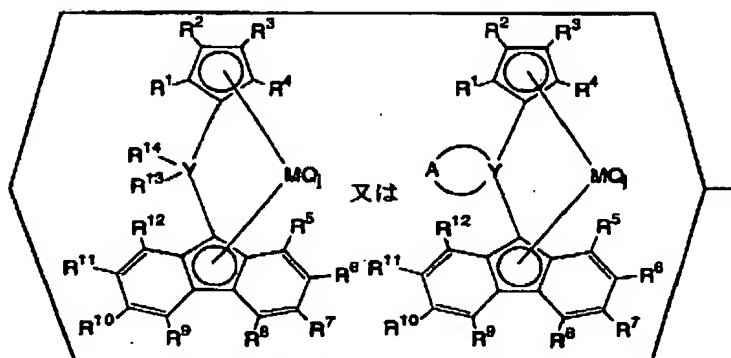
【図面の簡単な説明】

本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

【 図 1 】

第 1 図

遷移金属成分



M : 周期表第 4 族金属、
 R³ : 炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基
 R¹、R²、R⁴ ~ R¹⁴ : 水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基
 Y : 炭素またはケイ素 A : 2 価の炭化水素基
 Q はハロゲン、炭化水素基等
 j は 1 ~ 4 の整数

有機金属成分

(有機金属化合物)

(有機アルミニウムオキシ化合物)

(イオン化イオン性化合物)

オレフィンの
(共) 重合

第三成分

(担 体)

【 国 際 調 査 報 告 】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP00/08945	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. ¹ C07F17/00, C08F4/64, C08F10/00 // C07F7/00, C07F7/08			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. ¹ C07F17/00, C08F4/64, C08F10/00, C07F7/00, C07F7/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	ALT, Helmut G. et al., " ^η C ₅ -Bridged fluorenylidene cyclopentadienyli- dene complexes of the type (C ₁₀ H ₅ -CR ¹ R ² -C ₅ H ₅)ZrCl ₂ (R ¹ , R ² =alkyl, phenyl, alkenyl; R=H, alkyl, alkenyl, substituted silyl) as catalyst precur- sors for the polymerization of ethylene and propylene". J. Organomet. Chem., 1998, Vol.568 No.1-2, p.87-112	1-2, 8-19 3-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 19.12.00		国際調査報告の発送日 26.12.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司	
		4H 9049	
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06945

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO, 99/14219, A1 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25. 3月. 1999 (25. 03. 99) &EP, 1023298, A1 &US, 5886202, A	1-2, 8-19 3-7
X A	WO, 98/54230, A1 (FINA RESEARCH S. A.) 3. 12月. 1998 (03. 12. 98) &EP, 881236, A1	1, 3, 8-19 2, 4-7
P X P A	WO, 99/67309, A1 (FINA RESEARCH S. A.) 29. 12月. 1999 (29. 12. 99) &EP, 965603, A1 &JP, 2000-53724, A	1, 3, 8-19 2, 4-7
P X P A	WO, 00/49029, A1 (FINA RESEARCH S. A.) 24. 8月. 2000 (24. 08. 00) &WO, 2000/49056, A1	1, 3, 8-19 2, 4-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT / J P 0 0 / 0 6 9 4 5

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従来請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明はそれぞれ、
 ① 請求の範囲 1 ~ 13 メタロセン化合物、その製造方法、該化合物を含むオレフィン重合触媒および該触媒を用いたオレフィン重合方法
 ② 請求の範囲 14 ~ 19 特定の性状を有するポリオレフィンの群に区分され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているものとは認められない。
 したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は 2 である。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

様式 PCT / ISA / 210 (第 1 ページの続葉 (1)) (1998 年 7 月)

フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 特願2000-250387 (P2000-250387)
(32) 優先日 平成12年8月21日 (2000. 8. 21)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2000-250390 (P2000-250390)
(32) 優先日 平成12年8月21日 (2000. 8. 21)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2000-250391 (P2000-250391)
(32) 優先日 平成12年8月21日 (2000. 8. 21)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(81) 指定国 E P (B E, D E, F R, G B, I T, N L), C N, J P, K R, S G, U S
(72) 発明者 川原 信夫
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(72) 発明者 道上 憲司
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(72) 発明者 兼吉 寛矛
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(72) 発明者 森 亮二
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。